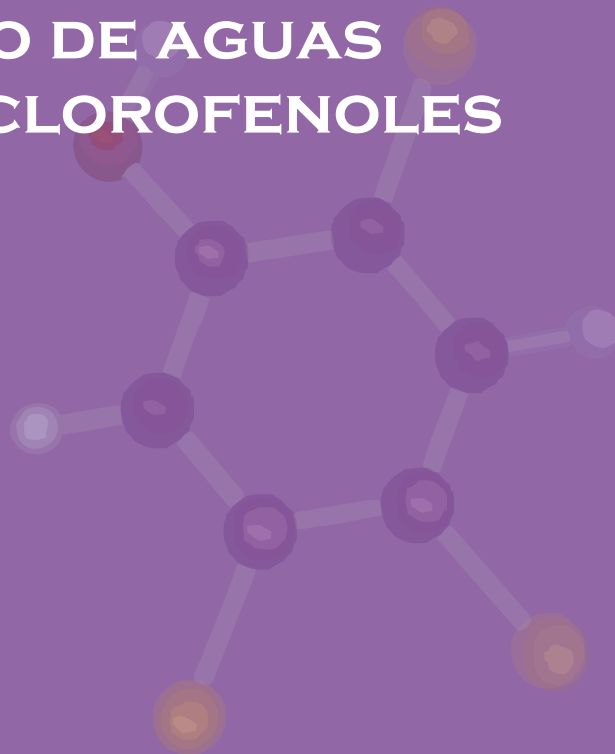
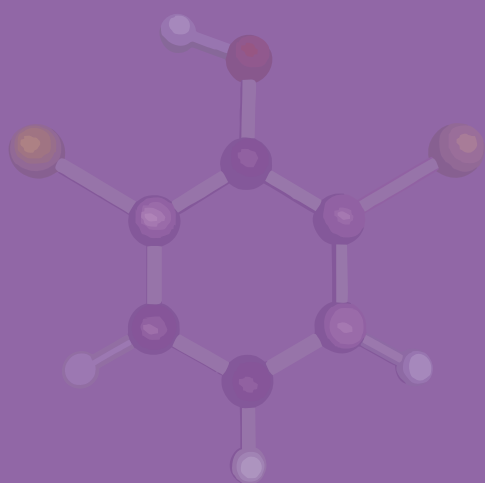
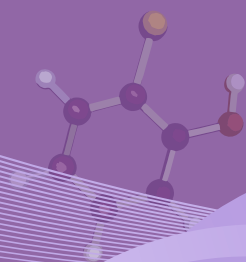


DESARROLLO Y COMBINACIÓN DE PROCESOS CATALÍTICOS DE OXIDACIÓN E HIDRODECLORACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CLOROFENOLES



Macarena Muñoz García

Madrid, 2012



Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**DESARROLLO Y COMBINACIÓN
DE PROCESOS CATALÍTICOS
DE OXIDACIÓN E HIDRODECLORACIÓN
PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
CONTAMINADAS CON CLOROFENOLES**

Tesis doctoral

Macarena Muñoz García

Madrid, 2012

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**DESARROLLO Y COMBINACIÓN
DE PROCESOS CATALÍTICOS
DE OXIDACIÓN E HIDRODECLORACIÓN
PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
CONTAMINADAS CON CLOROFENOLES**

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctor con Mención Europea

presenta

Macarena Muñoz García

Directores: Dr. José Antonio Casas de Pedro

Dra. Zahara Martínez de Pedro

Madrid, 2012

D. José Antonio Casas de Pedro, Profesor Titular de Universidad y **Dña. Zahara Martínez de Pedro**, Profesor Ayudante Doctor, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Desarrollo y Combinación de Procesos Catalíticos de Oxidación e Hidrodecloración para el Tratamiento de Aguas Contaminadas con Clorofenoles”, presentado por Dña. Macarena Muñoz García, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 12 de junio de 2012.

José Antonio Casas de Pedro

Zahara Martínez de Pedro

"The important thing is not to stop questioning"

Albert Einstein

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos CTQ2007-61748/PPQ, S-0505/AMB/0395, S-2009/AMB-1588 y CTQ2010/14807, y a la concesión de una beca de Formación del Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación.

A mi familia y amigos

Agradecimientos

*Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Antonio Casas de Pedro. **Gracias** por darme la oportunidad de comenzar a trabajar en el apasionante mundo de la investigación. **Gracias** por creer en mí desde el primer momento y gracias por apoyarme y no dejar que me rindiera durante estos años. **Gracias** por tu infinita generosidad, tu buen humor y tu gran profesionalidad. **Gracias** Casas por cuidar de tus cerezas. Y **gracias** Casas por ser tal como eres, tanto en el ámbito científico como en el personal, sin duda, una referencia para muchos de nosotros.*

***Gracias** a la Dra. Zahara Martínez de Pedro por ser la mejor “jefa” que se puede tener. **Gracias** por tu simpatía, tu alegría y tu comprensión. **Gracias** por tu gran ayuda en la realización de este trabajo, tanto en la parte experimental, como en la escritura. **Gracias** por tu apoyo, tu buen humor y tus ánimos cuando nuestro amigo Sedlak no nos daba buenas noticias. **Gracias** Za por tus “Maca, ¿y si probamos...?” que nos llevaron, entre otras cosas, a conseguir catalizadores magnéticos. Muchísimas **gracias** a los dos por los buenos ratos vividos en nuestras largas, divertidas y productivas reuniones. **Gracias** por todo lo que he aprendido trabajando con vosotros. Sinceramente, ha sido un verdadero honor teneros como guías en este largo recorrido.*

*No me puedo olvidar del Dr. Juan José Rodríguez. **Gracias** por el tiempo dedicado a la corrección de artículos, gracias por tus valiosos consejos y, sobre todo, **gracias** por tu apoyo y por tu confianza en nuestro trabajo.*

Gracias a la Dra. Nieves Menéndez por su ayuda en la caracterización de catalizadores mediante espectroscopia Mössbauer. Gracias por su disponibilidad, su cercanía y su ayuda en la interpretación de los resultados.

I am very grateful to Prof. Dipl.-Ing. Michael Sievers, Hirenkumar Pastagiya and Dipl.-Ing. Stephan Hartwich and the rest of researchers of the Department of Physical and Biological Processes of the CUTEK Institute, Clausthal-Zellerfeld,

Germany, for giving me the opportunity to complete a short research stay under their supervision. My gratitude is for all of them due to its sincere help at every time I needed. I sincerely thank all the colleagues with whom I had the opportunity to work in CUTEC Institute for their kindness and for making me feel a part of the team since the first hour I was there.

*Y ahora vienen los más pequeños pero a la vez los más **GRANDES**. Los que han estado ahí todos y cada uno de los días de trabajo invertido en la realización de esta Tesis. Gema, Carmen, José y Meri, **gracias** por vuestra generosidad, por dejarlo todo por ayudarme, **gracias** por vuestros ánimos, **gracias** por vuestra contagiosa alegría y **gracias** por vuestra ilusión. **Gracias** por ser como sois, por hacer que estos años sean inolvidables y por convertir una pequeña pecera en el mejor despacho que se puede tener. **Gracias** por ser los mejores COMPAÑEROS, y sí, lo digo con mayúsculas, porque lejos de cajones y de cenas “unfructuitas”, vosotros me habéis enseñado todos los días el verdadero significado de esa palabra.*

*Empiezo por nuestra doctora, por la peazo Doctora Gema Pliego Rodríguez. Ay Wey!! Es imposible imaginar estos cuatro años sin ti. **Gracias** por tu ayuda, por tu apoyo y por tus ánimos. Infinitas **gracias** por tu alegría, por todo lo que nos hemos reído juntas y por lo que nos reiremos. **Gracias** por estar SIEMPRE a mi lado, aún cuando daban ganas de salir corriendo. **Gracias** por todos los momentos que hemos vivido juntas: congresos, cursos y hasta una estancia. **Gracias** porque nada hubiera sido lo mismo sin ti. **Gracias** Wey!!*

*Y de una cereza a otra cereza, **gracias** Carmen por aportar la cordura que les falta a las otras dos cherries. **Gracias** por tu alegría, tu bondad, tu objetividad. **Gracias** por estar ahí siempre que lo he necesitado. **Gracias** por ser tan divertida y gracias por esas fiestas que nos hemos pegado, y por las que vendrán!*

*Y no me puedo olvidar de nuestro José. **Gracias** por tu infinita generosidad, por cuidarnos tanto, por ayudarnos siempre.*

*Qué sería de nosotros sin Meri, sin la dulce y paciente Meri. Muchísimas **gracias** por tu bondad, tu alegría, tu generosidad y tu amistad.*

*Y todavía quedan personas importantes... **Gracias** Lemus, por tu alegría, tu simpatía y tu generosidad. Gracias por ayudarme siempre que he necesitado utilizar equipos de caracterización de la Planta. **Gracias** Sonia Blasco por tu infinita paciencia enseñándome los equipos de análisis, gracias por todas las veces que nos has salvado arreglándolos, **gracias** por todo lo que he aprendido contigo. **Gracias** Luis por tu eficiencia, por hacer que todo funcione, por realizar los pedidos décimas de segundo después de solicitártelos...es una verdadera suerte haber contado contigo estos años, imprescindible Luis.*

*Y aunque no hemos trabajado juntos en el laboratorio, también ha sido un placer contar con la agradable compañía de otros compis especiales. Gracias Noe por tu ayuda en la preparación de las prácticas de laboratorio. **Gracias** por tu dulzura, tu simpatía y tu alegría. **Gracias** Juan Zazo por tu ayuda, por valorarnos tanto y por contar con nosotros siempre.*

Y gracias a todos aquellos que habéis compartido momentos especiales conmigo a lo largo de estos cuatro años (partidillos de fútbol, cumpleaños, congresos, comidas de navidad...). Gracias Jorge, Ana Queen, Alex, Pepelu, Sandra, Diana, Elia, María, Sonia Sánchis, Luisa Calvo, Cristina, Salama, Patty, Pepe, Asun, Carmen Belén, Ana Bahamonde y Mounia.

También quiero agradecer a Jorge Ponce, Patricia Sánchez y Jorge Fernández trabajar en los Proyectos Fin de Carrera que tuve el placer de dirigir con Zahara. Gracias por vuestro interés, por vuestro eficiente trabajo y por vuestra curiosidad. Gracias porque enseñándoos a vosotros he aprendido mucho.

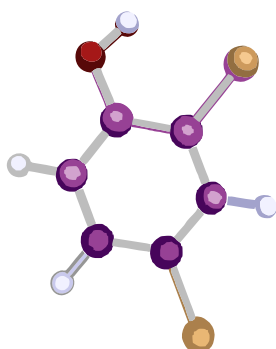
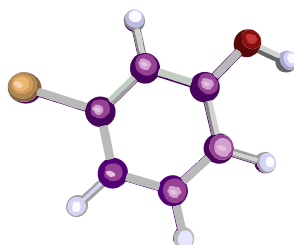
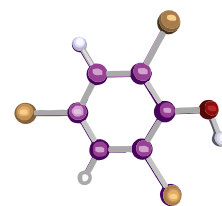
Me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas que, con su esfuerzo, han contribuido al desarrollo de este trabajo: el SIdI, SEGAINVEX, el servicio de préstamo de la biblioteca...

*Mis queridos ambientólogos, los mejores compañeros de carrera que se puede haber tenido. Gracias por estar ahí, aunque estemos todos desperdigados. Gracias por encontrar tiempo donde no lo hay para que el G-6 no se acabe nunca. **Gracias** Anus, Anais, Triz, Isa, Lorena, Juanma, Alber y Nadia. **Gracias** por vuestra alegría, vuestro cariño y vuestra amistad. Y gracias Anus por hacer que el inglés de esta Tesis sea simply perfect!*

*Y **Gracias** a mis amigas de siempre por estar SIEMPRE, por ser tal como sois. No cambiéis nunca. Gracias Mari Ajo, Asun y Ra!!*

***Gracias** a mi familia por apoyarme siempre. Infinitas **gracias** a mis padres. **Gracias** por vuestro esfuerzo y dedicación, **gracias** por confiar ciegamente en mí, **gracias** por mimarme tanto. **Gracias** a mi abuelita, a la mejor entre las mejores, gracias por presumir de nieta siempre. Aunque te gustaba más verme con el traje del Corte que con la bata del laboratorio, sé que te sentirías orgullosa. Va por ti!*

*Y para la persona más especial entre las especiales... no encuentro negritas, ni mayúsculas, ni tamaños de letra lo suficientemente grandes para darte las **GRACIAS** que te mereces. **Gracias** por hacerme sentir la persona más afortunada del mundo, **gracias** por hacer de cada momento el más especial, **gracias** por estar siempre a mi lado... eternamente **GRACIAS***



Índice



Índice

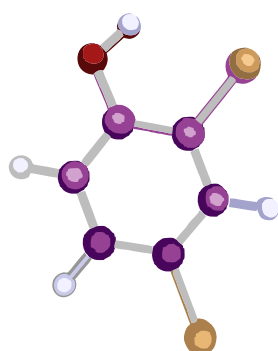
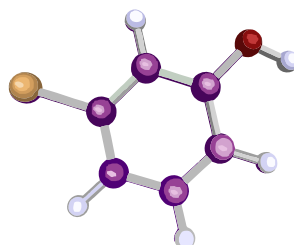
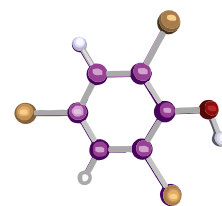
RESUMEN.....	VII
SUMMARY.....	XXI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	3
1.1.1. COMPUESTOS CLOROFENÓLICOS.....	5
1.1.2. MARCO LEGAL.....	11
1.2. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CONTAMINADAS POR COMPUESTOS CLOROFENÓLICOS.....	17
1.2.1. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES.....	18
1.2.2. TRATAMIENTOS AVANZADOS.....	19
1.2.2.1. Tratamientos no destructivos.....	20
1.2.2.2. Tratamientos destructivos.....	22
1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	28
1.3.1. PROCESO FENTON.....	30
1.3.1.1. Problemática asociada al tratamiento de compuestos clorofenólicos mediante reactivo Fenton.....	39
1.3.2. EMPLEO DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN EL PROCESO FENTON: FENTON HETEROGÉNEO.....	43
1.3.2.1. Catalizadores basados en hierro metálico y óxidos de hierro.....	44
1.3.2.2. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo.....	45
1.3.2.3. Catalizadores de hierro en arcillas pilareadas.....	47
1.3.2.4. Catalizadores de hierro soportado sobre sílice.....	49
1.3.2.5. Catalizadores basados en zeolitas con hierro.....	50
1.3.2.6. Catalizadores de hierro soportado sobre tamices moleculares mesoporosos.....	51
1.3.2.7. Catalizadores de hierro soportado sobre alúmina.....	52
1.4. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA.....	53
1.4.1. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROFENOLES.....	55
1.4.2. CATALIZADORES.....	62
1.5. PROCESOS COMBINADOS Y AVANZADOS DE TRATAMIENTO.....	68
1.5.1. COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA Y OXIDACIÓN AVANZADA.....	68

1.5.2. SOPORTES CATALÍTICOS Y CATALIZADORES MAGNÉTICOS.....	72
1.6. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO.....	74
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	77
2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	77
2.1.1. OXIDACIÓN AVANZADA.....	78
2.1.1.1. Experimentación en discontinuo.....	78
2.1.1.2. Experimentación en continuo.....	81
2.1.2. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA.....	82
2.1.3. COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA Y OXIDACIÓN AVANZADA.....	84
2.1.3.1. Experimentación en discontinuo.....	84
2.1.3.2. Experimentación en continuo.....	87
2.2. REACTIVOS EMPLEADOS.....	88
2.3. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	89
2.3.1. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	90
2.3.2. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO.....	90
2.3.3. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLOROFENOLES E INTERMEDIOS AROMÁTICOS.....	91
2.3.4. MEDIDA DE LOS COMPUESTOS DE CONDENSACIÓN DE ELEVADO PESO MOLECULAR.....	94
2.3.4.1. Análisis de los compuestos de condensación presentes en disolución.....	95
2.3.4.2. Análisis de los compuestos de condensación presentes en suspensión.....	97
2.3.5. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y CLORUROS.....	99
2.3.6. MEDIDA DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL.....	100
2.3.7. DETERMINACIÓN DE LA ECOTOXICIDAD.....	100
2.4. CATALIZADORES.....	104
2.4.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	104
2.4.1.1. Catalizadores empleados en oxidación.....	106
2.4.1.2. Catalizadores empleados en hidrodecloración catalítica y en la combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación.....	106
2.4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	107
2.4.2.1. Análisis estructural.....	108
2.4.2.2. Análisis químico.....	113

2.5. TRATAMIENTO DE DATOS.....	115
CAPÍTULO 3. OXIDACIÓN DE CLOROFENOLES MEDIANTE	
REACTIVO FENTON.....	117
3.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA OXIDACIÓN FENTON DE	
4-CLOROFENOL	118
3.1.1. INFLUENCIA DE LA DOSIS DE H ₂ O ₂	119
3.1.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO.....	127
3.1.3. ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DE 4-CLOROFENOL.....	134
3.1.4. MODELO CINÉTICO.....	138
3.2. DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE REACCIÓN EN LA OXIDACIÓN	
AVANZADA DE CLOROFENOLES.....	141
3.2.1. MONOCLOROFENOLES.....	142
3.2.2. DICLOROFENOLES.....	148
3.2.3. TRICLOROFENOLES.....	154
3.2.4. ANÁLISIS DE INTERMEDIOS DE CONDENSACIÓN DE ELEVADO PESO	
MOLECULAR FORMADOS EN LA OXIDACIÓN DE CLOROFENOLES.....	159
3.2.4.1. Análisis de compuestos de condensación solubles en el medio de	
reacción.....	161
3.2.4.2. Análisis de compuestos de condensación insolubles en el medio de	
reacción.....	177
3.2.5. ESTUDIO DE LA ECOTOXICIDAD DE LOS EFLUENTES DE REACCIÓN.....	182
CAPÍTULO 4. OXIDACIÓN DE CLOROFENOLES MEDIANTE	
FENTON HETERÓGENEO CON CATALIZADORES Fe_xO_y/γ-Al₂O₃.	187
4.1. CATALIZADOR Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	188
4.1.1. CARACTERIZACIÓN.....	189
4.2. OXIDACIÓN DE CLOROFENOLES CON H ₂ O ₂ EMPLEANDO	
EL CATALIZADOR Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	196
4.2.1. ESTUDIOS PREVIOS.....	196
4.2.1.1. Adsorción de 4-CP sobre el catalizador Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	196
4.2.2.2. Descomposición del H ₂ O ₂ mediante el catalizador Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	197
4.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	198
4.2.2.1. Formación y análisis de los compuestos de condensación.....	210
4.2.2.2. Ecotoxicidad.....	217

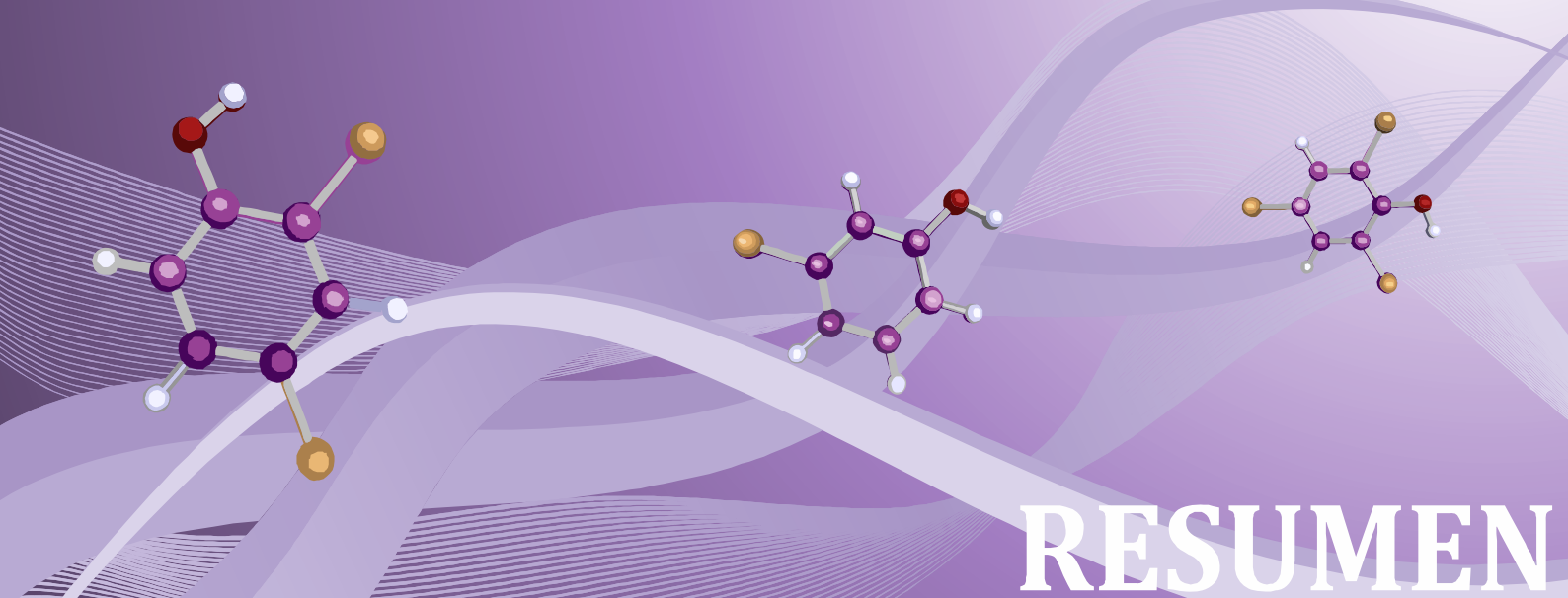
4.3. MEJORA DEL SISTEMA HETEROGÉNEO A PARTIR DEL CATALIZADOR	
Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	219
4.3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	220
4.3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	228
4.4. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES	
Fe _x O _y /γ-Al ₂ O ₃ EN CONTINUO.....	239
4.5. MODELO CINÉTICO.....	241
CAPÍTULO 5. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE	
CLOROFENOLES.....	247
5.1. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROFENOLES EMPLEANDO	
CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.....	249
5.1.1. CATALIZADORES DE Pd/γ-Al ₂ O ₃	250
5.1.2. CATALIZADORES DE Rh/γ-Al ₂ O ₃	257
5.2. CATALIZADORES BIMETÁLICOS.....	262
5.2.1. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR Fe/γ-Al ₂ O ₃	263
5.2.2. CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃	265
5.2.2.1. Influencia de las condiciones de preparación en las propiedades de	
los catalizadores bimetÁLICOS Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃	266
5.2.3. CATALIZADORES BIMETÁLICOS Rh-Fe/γ-Al ₂ O ₃	278
5.2.3.1. Influencia de las condiciones de preparación en las propiedades de	
los catalizadores bimetÁLICOS Rh-Fe/γ-Al ₂ O ₃	278
CAPÍTULO 6. ELIMINACIÓN DE CLOROFENOLES MEDIANTE	
LA COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN	
CATALÍTICA Y FENTON HETEROGÉNEO.....	289
6.1. OXIDACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRODECLORACIÓN	
CATALÍTICA.....	292
6.2. COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA–OXIDACIÓN	
FENTON.....	299
6.2.1. ESTUDIO DE LA ECOTOXICIDAD DE LOS EFLUENTES.....	304
6.2.2. ALTERNATIVAS PARA LA IMPLANTACIÓN DEL PROCESO COMBINADO	
HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA–OXIDACIÓN FENTON.....	306
6.2.2.1. Comportamiento del catalizador Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃ magnético en ciclos	
sucesivos de hidrodecloración–oxidación Fenton.....	307

6.2.2.2. Aplicación en continuo del proceso combinado hidrocloreación catalítica-oxidación Fenton empleando catalizadores específicos para cada etapa.....	310
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	313
CONCLUSIONS.....	317
RECOMENDACIONES.....	321
NOMENCLATURA.....	323
BIBLIOGRAFÍA.....	331
ANEXO I.....	367
ANEXO II.....	373



Resumen/Summary





RESUMEN

El agua es uno de los recursos naturales más importantes, ya que sin ella no podría existir la vida. No obstante, se trata de un recurso escaso, sometido a un alto nivel de consumo y contaminación, desencadenados por el desarrollo demográfico e industrial de los últimos siglos. Destaca especialmente la contaminación producida por las aguas de origen industrial, que suelen contener componentes peligrosos, tóxicos y/o bioacumulables. Entre este tipo de compuestos, se encuentran los clorofenoles, empleados en numerosos procesos relacionados con la fabricación de herbicidas, fungicidas, pesticidas, productos farmacéuticos y pinturas. Sus numerosas aplicaciones favorecen una rápida y amplia introducción de los mismos en el medio ambiente, lo que constituye un grave riesgo para la salud y los ecosistemas.

La preocupación por la contaminación causada por clorofenoles aparece recogida en la legislación desde que en la década de los 70 surgieran los primeros tratados en materia de protección de la calidad de las aguas. Concretamente, los clorofenoles aparecen recogidos en la Lista de Contaminantes Prioritarios de la Unión Europea (Decisión 2455/2001/CE). En este sentido, el vertido de clorofenoles se encuentra estrictamente regulado y, en la mayoría de los casos, totalmente prohibido, de modo que los efluentes que los contengan deben someterse a tratamientos de depuración que garanticen su total eliminación.

La presente Tesis Doctoral se centra en la degradación de clorofenoles contenidos en las aguas mediante distintos sistemas avanzados de tratamiento. En primer lugar, se estudió la aplicación del proceso Fenton, prestando especial

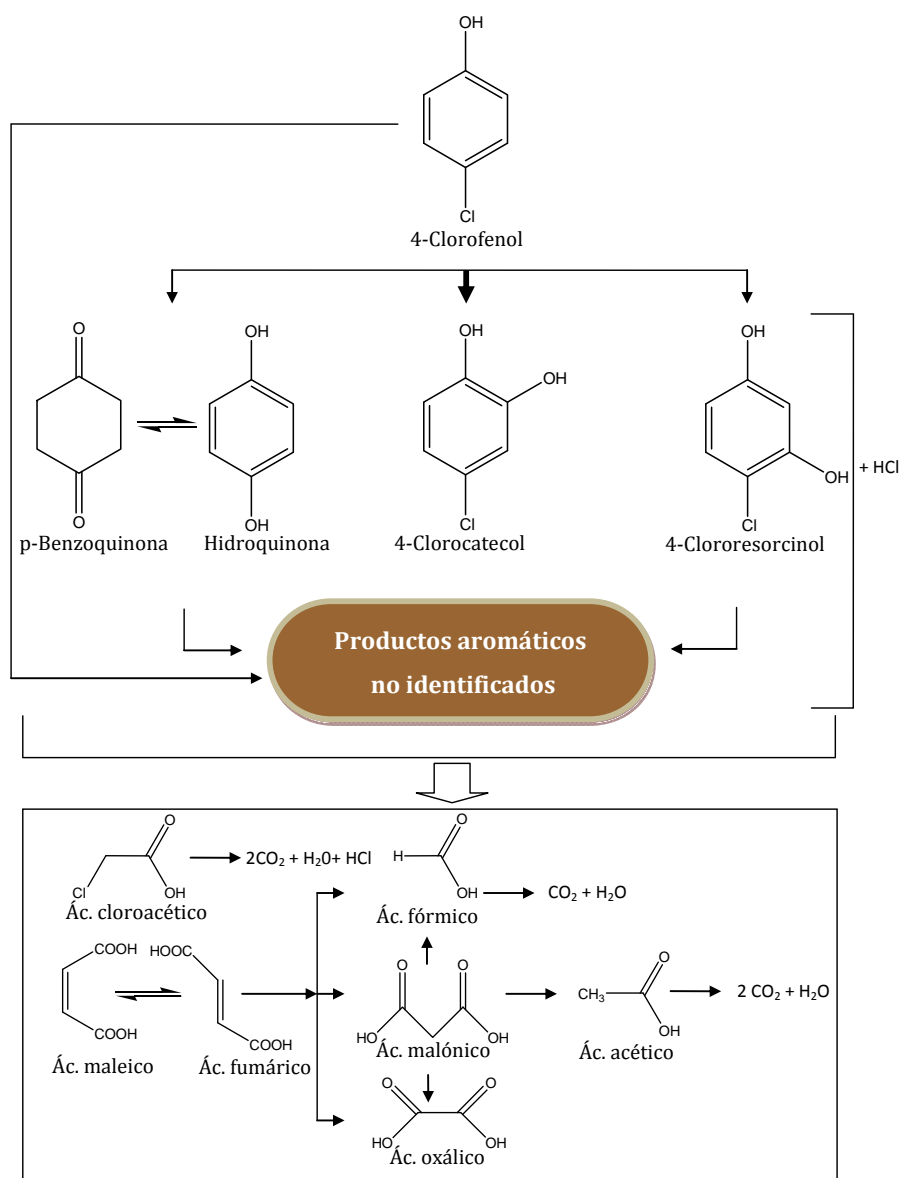
atención a los intermedios y productos generados, y a la evolución de la ecotoxicidad. En segundo lugar, y con el objetivo de mejorar dicho sistema, se abordó la eliminación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo empleando catalizadores de hierro soportados en γ -alúmina. En tercer lugar, se analizó la viabilidad de utilizar el proceso de hidrodecloración catalítica para el tratamiento de clorofenoles empleando catalizadores basados en Pd, Rh, Pd-Fe y Rh-Fe. Finalmente, se evaluó la posibilidad de aplicar un sistema combinado de hidrodecloración catalítica-oxidación avanzada que aúne las ventajas de dichas técnicas, reduciendo sus limitaciones.

Entre las técnicas existentes para la eliminación de clorofenoles de las aguas, el reactivo Fenton es uno de los más efectivos y económicos. Dicho proceso se basa en la adición de sales de hierro, en medio ácido, para promover la descomposición catalítica del agua oxigenada en radicales hidroxilo, los cuales permiten oxidar eficazmente los contaminantes orgánicos. Tradicionalmente, los estudios llevados a cabo en oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton utilizan altas relaciones molares de peróxido de hidrógeno respecto a la concentración de contaminante para alcanzar la completa mineralización del compuesto. Sin embargo, el elevado coste del H_2O_2 , así como el inconveniente de la gestión de los lodos de hierro al neutralizar el efluente, llevan a tratar de reducir los reactivos empleados en el proceso. En los últimos años, se han desarrollado trabajos basados en la combinación de tratamientos para reducir el coste del proceso Fenton, pero no se ha prestado atención a la formación de intermedios. En este trabajo se estudian las posibles alternativas y las limitaciones que tiene el proceso Fenton.

Los experimentos de oxidación mediante reactivo Fenton se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de tipo tanque agitado (700 rpm) a presión atmosférica y 50 °C, ajustando el pH del medio a 3. En primer lugar, se estudió la influencia de las dosis de H_2O_2 y hierro en la oxidación de 4-clorofenol. La dosis de H_2O_2 se varió entre el 5 y el 100% de la cantidad estequiométrica teórica necesaria para oxidar el 4-clorofenol hasta CO_2 , H_2O y HCl , mientras que la concentración de hierro se modificó entre 1 y 20 $mg \cdot L^{-1}$. De acuerdo con los resultados obtenidos, el empleo de la dosis estequiométrica de H_2O_2 y una baja concentración de Fe^{3+} permite alcanzar la total eliminación del 4-clorofenol y de los intermedios aromáticos identificados, pero da lugar a la formación de una cantidad importante de

compuestos orgánicos clorados no identificados, así como, a bajas tasas de mineralización del efluente y de descomposición del H_2O_2 . El aumento de la concentración de hierro incrementa la descomposición del H_2O_2 y por tanto, la mineralización del efluente, alcanzándose la completa conversión de 4-clorofenol a CO_2 y ácidos carboxílicos de cadena corta en 240 minutos cuando se emplean $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro y la concentración estequiométrica de H_2O_2 . Sin embargo, en la oxidación de 4-clorofenol con dosis de H_2O_2 inferiores a la cantidad estequiométrica se formaron intermedios aromáticos clorados, muchos de los cuales no pudieron ser identificados mediante las técnicas de análisis convencionales.

Entre los intermedios de reacción detectados, se cuantificó el 4-clorocatecol como producto mayoritario, mientras que la benzoquinona sólo pudo ser detectada cuando se emplearon dosis de agua oxigenada muy inferiores a la cantidad estequiométrica y el 4-clororesorcinol apareció en trazas en las condiciones más suaves de operación. De este modo, se puede concluir que la oxidación de 4-clorofenol transcurre vía hidroxilación de la molécula, estando especialmente favorecida la hidroxilación en la posición *orto*- del anillo aromático que da lugar a 4-clorocatecol. Además de estos intermedios aromáticos, los descuadres en los balances de carbono y cloro evidenciaron la formación de cantidades importantes de compuestos de condensación de naturaleza cloro-aromática. El ataque de los radicales hidroxilo sobre los intermedios aromáticos y los productos de condensación anteriormente mencionados dio lugar a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta (maleico, fumárico, malónico, acético, oxálico y fórmico), productos resultantes de la apertura del anillo aromático que, a excepción del ácido oxálico, pueden continuar oxidándose hasta CO_2 , H_2O y HCl en presencia de radicales hidroxilo. También se detectó un ácido clorado, el ácido cloroacético, que apareció en trazas cuando se emplearon condiciones suaves de operación, y fue totalmente eliminado al emplear concentraciones superiores de hierro y H_2O_2 . En base a la distribución de productos obtenida se propuso el siguiente esquema de reacción:



A partir del esquema de reacción, se propuso un modelo cinético que clasifica el carbono orgánico total (COT) del efluente en cuatro grupos (COT_A , COT_B , COT_C y COT_D) que presentan diferente susceptibilidad a ser oxidados durante el proceso Fenton: $\text{COT}_A > \text{COT}_B > \text{COT}_C > \text{COT}_D$. El COT_A corresponde a aquél contenido en el 4-CP; el COT_B incluye el carbono orgánico correspondiente a los intermediarios aromáticos y los productos de condensación; el COT_C engloba el carbono procedente de los ácidos orgánicos oxidables (ácidos maleico, fumárico, malónico, acético y fórmico) y el COT_D recoge el ácido refractario al tratamiento (ácido oxálico). Para el desarrollo del modelo cinético se asumió una cinética de segundo orden respecto a la evolución de COT, mientras que la concentración de radicales hidroxilo se englobó en las constantes cinéticas. De este modo, las velocidades de

producción de los diferentes tipos de COT se describieron de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dCOT_A}{dt} = k_{OX1} \cdot COT_A^2 + k_{OX2} \cdot COT_A^2 + k_{OX3} \cdot COT_A^2$$

$$\frac{dCOT_B}{dt} = k_{OX1} \cdot COT_A^2 - k_{OX4} \cdot COT_B^2 - k_{OX5} \cdot COT_B^2$$

$$\frac{dCOT_C}{dt} = k_{OX2} \cdot COT_A^2 + k_{OX4} \cdot COT_B^2 - k_{OX6} \cdot COT_C^2 - k_{OX7} \cdot COT_C^2$$

$$\frac{dCOT_D}{dt} = k_{OX6} \cdot COT_C^2$$

El modelo describió de manera precisa la eliminación del COT global, así como la evolución de COT_A , COT_B , COT_C y COT_D para la oxidación de 4-clorofenol con la dosis estequiométrica de H_2O_2 y $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro, obteniéndose parámetros cinéticos con sentido físico y estadístico. De acuerdo con los valores de las constantes cinéticas obtenidas, de las tres rutas posibles de degradación del 4-clorofenol, la que se produce preferentemente es la de formación de intermedios aromáticos y compuestos de condensación. En segundo lugar, prevalece la formación de ácidos orgánicos, siendo la ruta menos favorecida la de mineralización directa del 4-clorofenol. Por otra parte, el modelo refleja que en las condiciones de operación seleccionadas, los compuestos de condensación formados en la reacción son totalmente eliminados en el transcurso de la misma, obteniéndose como producto final de reacción el ácido oxálico.

Para conocer mejor el proceso de oxidación y los intermedios a los que da lugar, se profundizó en el estudio de la oxidación de tres monoclorofenoles (2-clorofenol, 3-clorofenol y 4-clorofenol), tres diclorofenoles (2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol y 3,5-diclorofenol) y dos triclorofenoles (2,4,5-triclorofenol y 2,4,6-triclorofenol) con reactivo Fenton. Con el ánimo de facilitar la detección e identificación de los intermedios aromáticos clorados producidos, se empleó una elevada concentración del compuesto de partida ($2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o la que permitiera la solubilidad del clorofenol tratado), una concentración de H_2O_2 correspondiente al 20% de la estequiométrica y una baja dosis de Fe^{3+} ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Estas condiciones permitieron obtener la degradación prácticamente completa de los

clorofenoles tratados, cuya eliminación se ajustó adecuadamente a una cinética de pseudo-primer orden. Aunque no se apreciaron diferencias significativas en la velocidad de oxidación al aumentar el número de cloros de la molécula, sí se observó un incremento de la misma para aquellos clorofenoles que no contienen sustituyente en la posición *orto*-.

Los efluentes obtenidos en la oxidación de los clorofenoles presentaron una coloración negruzca, no atribuible a los intermediarios identificados durante la reacción. Asimismo, los altos descuadres en los balances de carbono y cloro corroboraron la formación de cantidades importantes de productos orgánicos clorados no identificados en el proceso. El análisis de los efluentes de oxidación mediante CG/MS permitió identificar compuestos aromáticos de elevado peso molecular como bifenilos, difenil éteres, dibenzofuranos o dioxinas, todos ellos clorados. La formación de agregados no solubles que sedimentaron durante el proceso, se relacionó con reacciones de acoplamiento oxidativo que dan lugar a la polimerización de dichos compuestos. La composición elemental de los sólidos formados fue un 40% de carbono, 2% de hidrógeno, 2% de hierro y 30% de oxígeno, aproximadamente. Asimismo, se obtuvo un 12% de cloro cuando se trataron monoclorofenoles y un 24% en diclorofenoles. El análisis mediante RMN permitió concluir que se trata de un complejo polimérico formado por anillos aromáticos, que se encuentra altamente hidroxilado. Cabe ser destacado el hecho de que los compuestos de condensación fueron prácticamente eliminados al aumentar la dosis de oxidante hasta la concentración estequiométrica de H_2O_2 .

Para evaluar la eficacia del tratamiento se analizó la toxicidad de las muestras de reacción antes y después de la oxidación. Los efluentes obtenidos en condiciones subestequiométricas mostraron en general una toxicidad superior a los compuestos iniciales, lo que puede relacionarse con la formación de los productos de reacción condensados. De acuerdo con los resultados obtenidos, la reducción de costes y/o la contaminación adicional por formación de lodos mediante el empleo de concentraciones subestequiométricas de H_2O_2 o bajas dosis de hierro, puede resultar contraproducente cuando las aguas residuales tratadas contienen clorofenoles.

El empleo de catalizadores sólidos en el proceso Fenton, conocido como Fenton heterogéneo, permite superar algunas desventajas presentes en el proceso homogéneo. En primer lugar, no existe la necesidad de eliminar los lodos de hierro en el vertido final, ya que el metal se encuentra anclado en la superficie del catalizador, lo que a su vez permite la reutilización del mismo. Además, la formación de compuestos de condensación parece asociada a la presencia de hierro en disolución que no aparecería al emplear un catalizador sólido.

Con el objetivo de superar las limitaciones encontradas en la oxidación de clorofenoles en fase homogénea, se abordó el estudio de la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo. Para ello, se sintetizó un catalizador de hierro soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido en hierro del 4% y calcinado a 300 °C ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La caracterización del sólido permitió confirmar que el óxido de hierro contenido en el mismo era hematita.

El catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró alta actividad en la oxidación de clorofenoles. En este caso, el grado de cloración del clorofenol de partida influyó significativamente en la degradación del mismo, de manera que un mayor número de cloros en el anillo fenólico limita las posiciones que pueden ser atacadas por los radicales hidroxilo, reduciendo así la velocidad del proceso de oxidación. Este hecho contrasta con el preproceso Fenton homogéneo, donde no se observaron diferencias significativas en la velocidad de oxidación de los clorofenoles al aumentar el número de átomos de cloro presente en los mismos.

Los productos de reacción identificados fueron los mismos que se obtuvieron en el Fenton homogéneo, es decir, intermedios aromáticos y ácidos orgánicos de cadena corta. Sin embargo, la formación de productos de condensación disminuyó considerablemente, y los que se formaron, permanecieron adsorbidos en la superficie del catalizador, lo que se evidenció por el alto contenido en carbono (7%) y cloro (1%), así como por la reducción del área BET (30%) de los catalizadores tras ser utilizados en reacción con dosis subestequiométricas de H_2O_2 .

El principal inconveniente del proceso Fenton heterogéneo, de cara a su aplicación industrial, es la separación del catalizador para su reutilización. Por otra parte, y desde el punto de vista de la velocidad del proceso, la utilización del

catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dio lugar a una eliminación más lenta de los clorofenoles, aunque con un mejor aprovechamiento del H_2O_2 que el proceso homogéneo. Para mejorar la recuperación y aumentar la velocidad del proceso se preparó un catalizador de óxidos mixtos de Fe (II) y Fe (III), con propiedades magnéticas. Este catalizador se denominó $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y presentó una mayor actividad que el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un aprovechamiento del H_2O_2 aún mayor que el primero. Ambos catalizadores resultaron estables en la oxidación de 2,4,6-triclorofenol durante 100 horas de reacción.

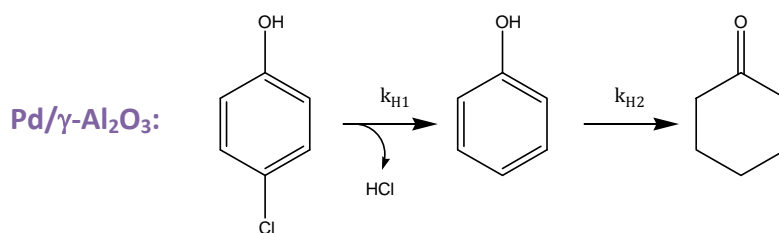
La evolución del COT se ajustó adecuadamente a un modelo cinético similar al aplicado en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton homogéneo, salvo que en este caso todos los ácidos orgánicos, incluido el oxálico, se agruparon en un solo grupo (COT_c), ya que en Fenton heterogéneo, la oxidación de estos compuestos apenas tuvo lugar, pudiendo considerarse todos ellos productos finales de reacción. Aunque el modelo describió de forma precisa la eliminación del COT global, así como la evolución de COT_A , COT_B y COT_C durante la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP, no permitió describir el proceso cuando el producto oxidado es 2,4,6-TCP. Ello se debe fundamentalmente a que, como se ha comentado anteriormente, el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ en esta molécula se encuentra muy limitado debido al alto número de sustituyentes que posee. Por otra parte, cuando finalmente el $\cdot\text{OH}$ ataca el anillo, éste se rompe para dar lugar a ácidos orgánicos debido a la alta inestabilidad del intermedio formado. De este modo, los intermedios aromáticos y productos de condensación se producen en una proporción muy inferior a la obtenida en la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP.

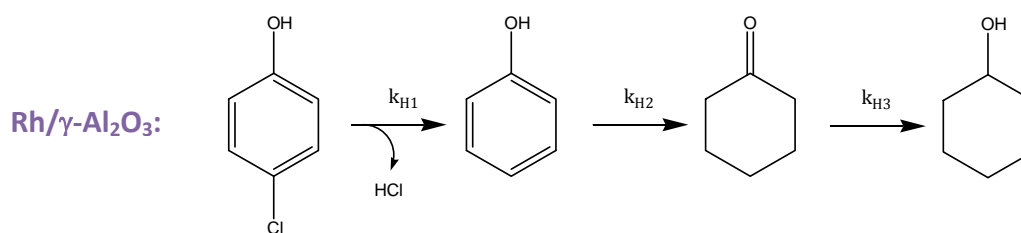
La otra tecnología estudiada para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles fue la hidrodecloración catalítica. El empleo de esta técnica para el tratamiento de compuestos organoclorados en fase acuosa es relativamente reciente y su estudio se ha incrementado significativamente en los últimos años. En el proceso de hidrodecloración se produce la rotura de los enlaces carbono-cloro del compuesto organoclorado vía hidrogenación. De este modo, el cloro de la molécula se elimina como HCl, siendo reemplazado por un átomo de hidrógeno. Esta transformación permite disminuir de forma progresiva y sustancial la ecotoxicidad, pero no se produce mineralización alguna del efluente

tratado. Por ello, la hidrodecloración catalítica se concibe como un tratamiento aplicable a corrientes muy diluidas de compuestos organoclorados o bien, como un pre-tratamiento de las mismas.

Los catalizadores habitualmente utilizados en el proceso de hidrodecloración catalítica son aquellos que contienen metales nobles, especialmente paladio y rodio, ya que han mostrado ser muy activos en el proceso. Sin embargo, la desactivación que sufren estos catalizadores durante el proceso y el alto coste de los metales, suponen una importante limitación de cara a su aplicación para el tratamiento de efluentes industriales reales. En este sentido, la mejora de la actividad y estabilidad de estos catalizadores, junto con una mayor facilidad en la recuperación de los mismos, supondrían una contribución determinante para su aplicación al tratamiento de corrientes contaminadas. Siguiendo este objetivo se trató de mejorar la actividad de los catalizadores de paladio y rodio en la hidrodecloración de 4-clorofenol optimizando, por un lado, la temperatura de calcinación de los mismos y, por otra parte, incorporando hierro como co-metal.

Los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron una alta actividad en la reacción independientemente de la temperatura de calcinación utilizada. Los productos de reacción obtenidos fueron fenol y ciclohexanona, obteniéndose también ciclohexanol cuando se utilizó el catalizador de rodio. En los catalizadores basados en paladio, el aumento de la temperatura de calcinación dio lugar a una mayor selectividad del proceso hacia ciclohexanona en detrimento del fenol. Por su parte, los catalizadores de rodio no vieron modificada su actividad. A partir de los resultados obtenidos, se desarrolló un esquema de reacción en función del catalizador utilizado.





A partir de los esquemas de reacción, se desarrolló un modelo cinético que considera que las diferentes etapas transcurren de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden, encontrándose el hidrógeno en suficiente exceso como para considerarse constante y poder ser englobado en las constantes cinéticas. Este modelo describió adecuadamente los resultados experimentales, obteniéndose constantes cinéticas con sentido físico y estadístico.

Con el objetivo de mejorar las propiedades de los catalizadores, se prepararon catalizadores bimetalicos de Pd-Fe y Rh-Fe soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En un estudio previo, se evidenció que los catalizadores de hierro monometálicos ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) no resultan activos en el proceso hidrodecloración, resultando imprescindible la presencia de un metal noble en el sólido para alcanzar conversiones apreciables de los clorofenoles. En segundo lugar, se estudió el proceso de hidrodecloración de 4-clorofenol empleando catalizadores bimetalicos de Pd-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Rh-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, evaluándose la influencia de la temperatura de calcinación y de reducción. La incorporación de hierro permite aumentar la velocidad de decloración del 4-clorofenol a fenol en ambos catalizadores. Asimismo, el aumento de las temperaturas de calcinación y de reducción, incrementaron la velocidad de todas las etapas de la reacción. Por ello, se concluyó que la incorporación de hierro supone una mejora importante en los catalizadores, resultando éstos especialmente activos cuando han sido calcinados a 400 °C y reducidos a 350 °C. La elección de paladio o rodio como fase activa dependerá de si se pretende obtener una mayor velocidad en la etapa de decloración, en cuyo caso convendrá usar paladio, o una mayor extensión en la reacción para alcanzar una mayor reducción de la toxicidad del efluente, en cuyo caso convendrá utilizar rodio. Sea cual sea la elección, la incorporación de hierro como co-metal y el empleo de las máximas temperaturas de calcinación y reducción (400 y 350 °C, respectivamente) confieren al sólido propiedades magnéticas, que pueden ser muy

útiles de cara a la aplicación real del proceso ya que facilitan la recuperación del catalizador.

La tercera alternativa estudiada para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles consiste en el acoplamiento de las técnicas de hidrodecloración y oxidación aprovechando las ventajas que cada una proporciona. Así, si el efluente se tratase en primer lugar mediante hidrodecloración, se podría detener el proceso en una etapa intermedia, de modo que se lograra la producción de aromáticos no clorados, compuestos menos tóxicos que los de partida, sin necesidad de llegar a moléculas altamente hidrogenadas. Un tratamiento posterior por un proceso de oxidación avanzada completaría el proceso de depuración sin encarecerlo excesivamente. Dadas las características del proceso de hidrodecloración, producción de HCl, y por consiguiente, reducción del pH, las condiciones finales del mismo serían las deseables para el posterior empleo del proceso Fenton, pH 3. Por otro lado, dado que el empleo de catalizadores sólidos en el proceso de oxidación evita la etapa posterior de tratamiento de los lodos de hierro, se consideró oportuno plantear la combinación de la hidrodecloración catalítica con la oxidación Fenton en fase heterogénea.

En primer lugar, se llevó a cabo la oxidación independiente de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol en presencia de un catalizador de hierro soportado ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a 50 °C y pH 3. La dosis inicial de H_2O_2 se fijó en todos los casos en el 20% de la estequiométrica, ya que la alternativa de combinar hidrodecloración y oxidación avanzada sólo resultaría económicamente viable si se consigue un ahorro en el coste del proceso global respecto a la oxidación llevada a cabo en condiciones severas (elevada concentración de oxidante).

La oxidación independiente de ciclohexanona y ciclohexanol se vio muy poco favorecida en las condiciones de operación utilizadas en este estudio. Por tanto, dado que el único producto obtenido en la hidrodecloración de clorofenoles con catalizadores basados en rodio es el ciclohexanol, se descartó el empleo de los mismos en el acoplamiento de sistemas de hidrodecloración catalítica-oxidación avanzada. De este modo, se estudió la oxidación de mezclas de fenol y ciclohexanona, ya que estos efluentes serían los típicos del proceso de hidrodecloración en presencia de catalizadores de paladio. Los resultados

obtenidos mostraron que cuando la oxidación se realiza empleando una dosis de H_2O_2 correspondiente al 50% de la cantidad estequiométrica, la mezcla inicial ha de contener al menos un 50% de fenol para lograr la total eliminación de ambos compuestos, junto con una descomposición significativa del H_2O_2 y un grado de mineralización elevado.

En definitiva, los compuestos muy hidrogenados resultaron difícilmente oxidables mediante el proceso Fenton, mientras que la presencia de una concentración elevada de fenol en los efluentes procedentes de la etapa de hidrodecloración permitió, no sólo su propia eliminación, sino que promovió la transformación de los compuestos difícilmente oxidables. Este fenómeno se debe a la facilidad del fenol para generar radicales orgánicos durante el proceso de oxidación con reactivo Fenton. Por tanto, para la combinación de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes contaminados con clorofenoles ha de tenerse en cuenta que en la etapa de hidrodecloración no se requiere alcanzar una hidrogenación elevada de los compuestos tratados, sino lograr su completa decloración sin necesidad de una hidrogenación posterior.

La combinación de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada de clorofenoles se realizó empleando el catalizador bimetalico Pd-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que resultó óptimo en la etapa de hidrodecloración catalítica y que presentaba propiedades magnéticas, es decir, aquel calcinado a 400 °C y reducido a 350 °C. La etapa de hidrodecloración catalítica condujo a la total decloración de los clorofenoles de partida, obteniéndose efluentes compuestos por fenol y ciclohexanona. Dichos productos fueron totalmente eliminados en el proceso de oxidación utilizando un 50% de la dosis estequiométrica de H_2O_2 , alcanzándose la total descomposición del H_2O_2 y una mineralización cercana al 50% en todos los casos. El catalizador mostró una buena estabilidad en el proceso, de modo que la lixiviación de hierro fue inferior al 10% y la de paladio fue despreciable al término del mismo. Además, el catalizador mantuvo sus propiedades magnéticas tras ser utilizado en reacción.

Los valores de ecotoxicidad obtenidos al término del proceso de hidrodecloración fueron significativamente inferiores a los del clorofenol de

partida. No obstante, a pesar de la drástica disminución en la ecotoxicidad de los efluentes lograda mediante el proceso de hidrodecloración catalítica, el vertido directo de dichos efluentes no está permitido ya que no se cumpliría la restricción habitual en la legislación de contener una cantidad de fenol inferior a $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo, los efluentes finalmente obtenidos tras la etapa de oxidación lograron la completa eliminación del fenol y presentaron niveles de toxicidad despreciables, lo que posibilita el vertido de las corrientes tratadas.

La aplicación del proceso combinado de hidrodecloración catalítica-oxidación Fenton al tratamiento de clorofenoles requiere analizar la estabilidad del catalizador en ambas etapas. Para ello, se plantearon dos alternativas: empleo del catalizador bimetalico $\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en varios ciclos sucesivos de hidrodecloración-oxidación, y realizar el proceso en continuo utilizando dos catalizadores diferentes, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para la hidrodecloración y la oxidación, respectivamente.

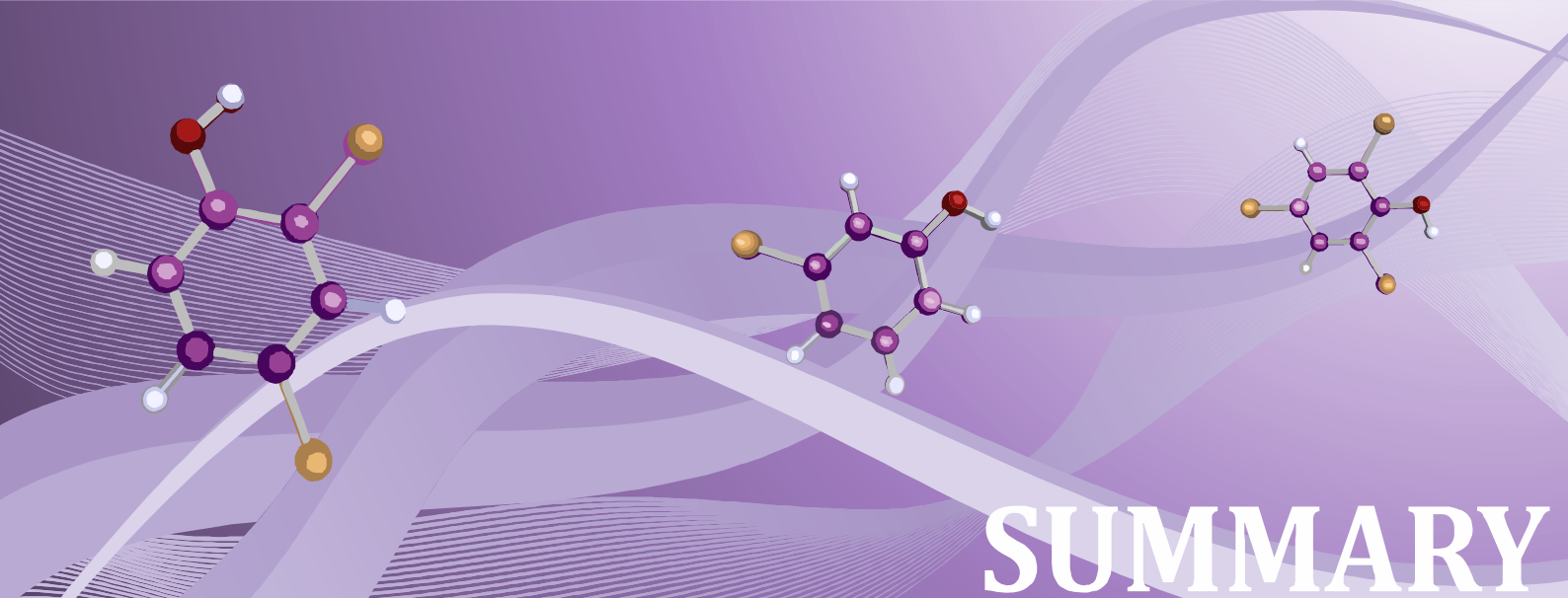
En los ensayos donde el catalizador se sometió a varios ciclos de hidrodecloración-oxidación, la eficacia en la etapa de hidrodecloración catalítica disminuyó significativamente del primer al segundo ciclo, manteniéndose la actividad del catalizador $\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prácticamente constante en los ciclos sucesivos. Por su parte, en la etapa de oxidación se observó una pérdida progresiva en la efectividad del proceso, ya que aunque en todos los ciclos se alcanzaron grados de mineralización cercanos al 50%, la descomposición del H_2O_2 fue cada vez más lenta. La pérdida en la velocidad de descomposición del H_2O_2 puede explicarse por la lixiviación del hierro que tiene lugar en el catalizador durante la etapa de hidrodecloración. Esta lixiviación resulta especialmente acusada en el primer ciclo.

Los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultaron muy estables en las etapas de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada cuando éstas se llevaron a cabo en dos reactores conectados en serie. En este sentido, la hidrodecloración catalítica permitió obtener fenol como producto mayoritario de la reacción, manteniéndose su concentración cercana a los $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante todo el ensayo, mientras que la ciclohexanona apareció en trazas. La oxidación avanzada permitió oxidar el 90% del fenol presente en el efluente, el grado de

mineralización logrado fue del 40% y la conversión del H_2O_2 se situó en torno al 80%.

En definitiva, en esta Tesis Doctoral se ha pretendido profundizar en el conocimiento del tratamiento de clorofenoles en agua por técnicas de oxidación avanzada e hidrodecloración o su combinación, conocer sus ventajas y limitaciones, así como los límites de aplicabilidad para conseguir un tratamiento efectivo de los efluentes.

El trabajo realizado ha permitido desarrollar un nuevo tipo de catalizadores con propiedades magnéticas, hasta ahora inéditos en la literatura, que permiten un adecuado tratamiento de los efluentes contaminados con clorofenoles mediante procesos de oxidación avanzada, hidrodecloración catalítica y la combinación de ambos, permitiendo una fácil recuperación del sólido al final de la reacción.



SUMMARY

Water is one of the most important natural resources, since in its absence life could not exist. However, it is a scarce resource, subjected to a high level of consumption and pollution, triggered by the population and industrial development of recent centuries. The pollution related to industries is particularly dangerous, since it often contains toxic and persistent compounds. Among these pollutants, chlorophenols are especially important. They are widely used in a diversity of industrial processes related to the manufacture of herbicides, fungicides, pesticides, pharmaceuticals and paints. As a result, they can be found in the environment, which poses a serious risk for both ecosystems and human health.

The concern derived from the pollution caused by chlorophenols has led to a more stringent regulation. In this sense, chlorophenols are a group of priority pollutants listed by the European Union (Decision 2455/2001/CE). Therefore, the discharge of wastewaters containing chlorophenols is strictly regulated and, in most cases, entirely prohibited, so that effluents containing chlorophenols must be treated to ensure their complete removal.

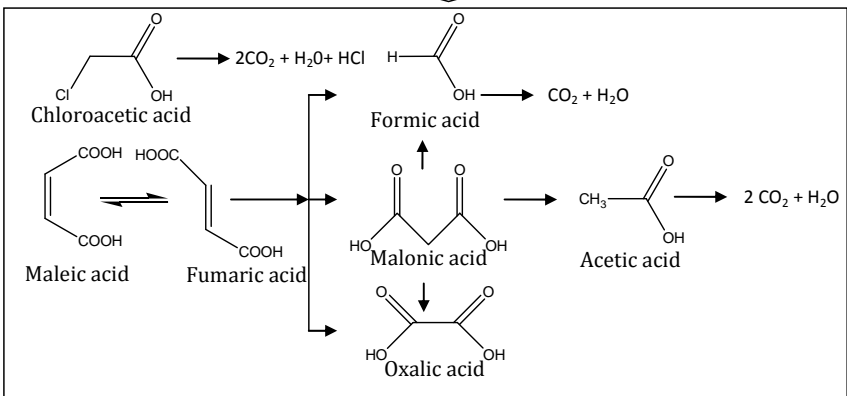
In this work, the degradation of chlorophenols in aqueous phase by different advanced processes has been studied. Firstly, the application of the Fenton process, paying particular attention to the intermediates formed and the evolution of ecotoxicity, was addressed. Secondly, and in order to improve the aforementioned system, the use of heterogeneous iron catalysts supported on γ -alumina was investigated. Thirdly, the hydrodechlorination of chlorophenols

using monometallic and bimetallic catalysts (Pd, Rh, Fe-Pd and Fe-Rh) was studied. Finally, the possibility of a combined hydrodechlorination and advanced oxidation process for the treatment of chlorophenols was evaluated.

Among the different treatments used for the removal of chlorophenols, Fenton's reagent is one of the most efficient and cost-effective processes. In this process, H_2O_2 decomposes catalytically by means of iron at acid pH, giving rise to hydroxyl radicals. Studies on chlorophenols oxidation by Fenton's reagent have been commonly focused on the analysis of operating conditions, such as the hydrogen peroxide and iron doses, pH and the presence of scavengers. Usually, the main goal of these studies has been the mineralization of the organochlorinated compound to carbon dioxide, water and hydrogen chloride. However, complete depletion of organic carbon requires high amounts of oxidant involving high operating costs. In recent years, efforts have been made in order to reduce the cost of the Fenton process by its combination with other treatments with the aim of reducing the H_2O_2 dose. Up to now, however, there is a lack of knowledge with regard to the formation of chlorinated aromatic by-products when using sub-stoichiometric H_2O_2 doses in Fenton oxidation of chlorophenolic compounds. This knowledge is crucial for the understanding, design and optimization of Fenton reactions. Therefore, in this work it has been studied the possible alternatives and the limitations of the Fenton process for the treatment of chlorophenols.

Oxidation runs were carried out in a stirred glass batch reactor (700 rpm) at atmospheric pressure and 50 °C, adjusting the pH to 3. In the first set of runs the influence of iron catalyst and H_2O_2 doses in the oxidation of 4-chlorophenol (4-CP) was evaluated. The H_2O_2 doses tested covered the range of 5 to 100% of the theoretical stoichiometric amount to completely oxidize 4-CP up to CO_2 , H_2O and HCl. The iron concentration was varied in the range of 1-20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. According to the results obtained, the Fenton oxidation of 4-CP with the stoichiometric amount of H_2O_2 and a dose of Fe^{3+} of around 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ led to the complete conversion of that compound to CO_2 , HCl and short-chain organic acids. Nevertheless, when sub-stoichiometric amounts of H_2O_2 were used, great differences between the measured TOC and the calculated from the identified species were found. These differences were attributed to chlorinated condensation compounds not analyzed by HPLC or ion chromatography.

The main aromatic by-product formed was 4-chlorocatechol, while benzoquinone was only detected under sub-stoichiometric conditions, and 4-chlororesorcinol appeared in trace amounts. This suggests that the hydroxylation takes place predominantly in the *ortho*- position. The carbon and chlorine balances could be closed at almost 100% after a reaction time of 4 h only at the highest iron and H₂O₂ doses tested. The differences observed between the TOC measured and the calculated from the identified compounds under sub-stoichiometric conditions are explained by the formation of aromatic condensation species. Further hydroxyl radical attack on the aforementioned aromatic and condensation compounds led to the formation of short-chain organic acids (maleic, fumaric, malonic, acetic, oxalic and formic), being all these products resulting from the opening of the aromatic ring. These acids can be mineralized in the presence of hydroxyl radicals, except oxalic acid which is highly resistant to Fenton oxidation. A chlorinated acid was also detected (chloroacetic acid), but it appeared in trace amounts at mild operating conditions, and was totally removed by using higher concentrations of iron and H₂O₂. Based on the results obtained, the following reaction scheme is proposed for Fenton oxidation of 4-CP:



$$-\frac{dTOC_A}{dt} = k_{OX1} \cdot TOC_A^2 + k_{OX2} \cdot TOC_A^2 + k_{OX3} \cdot TOC_A^2$$

$$\frac{dTOC_B}{dt} = k_{OX1} \cdot TOC_A^2 - k_{OX4} \cdot TOC_B^2 - k_{OX5} \cdot TOC_B^2$$

$$\frac{dTOC_C}{dt} = k_{OX2} \cdot TOC_A^2 + k_{OX4} \cdot TOC_B^2 - k_{OX6} \cdot TOC_C^2 - k_{OX7} \cdot TOC_C^2$$

$$\frac{dTOC_D}{dt} = k_{OX6} \cdot TOC_C^2$$

The proposed kinetic model described fairly well the time evolution of TOC upon Fenton oxidation of 4-CP using the stoichiometric H_2O_2 dose and $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{3+} . According to the values of the rate constants obtained, oxidation of 4-CP proceeds preferentially through hydroxylation and coupling reactions giving rise to aromatic intermediates including condensation by-products. Direct conversion to organic acids implying ring-opening proceeds at a slower rate but within the same order of magnitude, while the direct mineralization of 4-CP was the least favored route. The model shows that the condensation by-products formed in the reaction are completely degraded upon Fenton oxidation under the aforementioned conditions.

To learn more on the intermediates produced upon Fenton oxidation of chlorophenols, a second set of experiments was carried out. The oxidation of three monochlorophenols (2-chlorophenol, 3-chlorophenol and 4-chlorophenol), three dichlorophenols (2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol and 3,5-dichlorophenol) and two trichlorophenols (2,4,5-trichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol) was studied. In order to better identify the condensation by-products formed, high concentrations of the starting compounds were used ($100\text{-}2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ depending on the respective solubilities). In this case, a different H_2O_2 dose corresponding to 20% of the theoretical stoichiometric amount and $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{3+} were used. Under these conditions almost complete degradation of all the chlorophenols tested was achieved. Their degradation was appropriately adjusted to a pseudo-first order kinetics model. Although the oxidation rate of chlorophenols was not affected by the number of chlorine atoms of the molecule, it was influenced by the chlorine position. In this sense, the chlorine atoms at *ortho*- position on the aromatic ring seemed to inhibit the oxidation.

The effluents obtained upon Fenton oxidation of chlorophenols under sub-stoichiometric conditions showed a dark brown color, which is related to the presence of condensation by-products. GC/MS analysis showed the formation of a wide variety of two-ring aromatic chlorinated compounds, like diphenyl ethers, biphenyls and dibenzodioxins. Besides the formation of these intermediates, oxidative coupling reactions led to the formation of non water soluble polymers. It was visually evidenced by the occurrence of a dark-brown solid residue in the reaction medium. The elemental composition of the solid was C (40%), H (2%), Fe (2%) and O (30%, calculated by difference). This solid also contained significant amounts of chlorine (12% and 24%, when using mono- and dichlorophenols as starting compounds, respectively). The NMR analysis of the solid revealed that it is an aromatic and highly hydroxylated complex polymer. It has to be noted that the condensation by-products were effectively oxidized by using the stoichiometric H_2O_2 dose.

The ecotoxicity values of the final effluents were measured and compared with those of the initial chlorophenols solutions. Despite the high conversion of chlorophenols, the final effluents obtained with 20% of the stoichiometric H_2O_2 dose showed in general higher ecotoxicity values than the starting solutions. That ecotoxicity must be mainly due to the chlorinated condensation by-products since the organic acids have very low ecotoxicity values. Nevertheless, increasing the H_2O_2 dose, ecotoxicity was reduced in a significant amount, reaching negligible ecotoxicity values with the stoichiometric H_2O_2 dose. According to these results, the possibility of reducing the H_2O_2 dose or the iron concentration is strongly limited for the application of Fenton oxidation to wastewaters containing chlorophenols.

The use of solid catalysts by immobilization of the active iron over a convenient support, the so-called catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), overcomes some disadvantages present in the homogeneous process. Firstly, the catalyst can be retained in the process, so the continuous loss of the catalyst and the need to remove the iron after the treatment can be avoided. Moreover, the formation of condensation by-products seems to be associated with the presence of dissolved iron.

In order to overcome the limitations found in the oxidation of chlorophenols by homogeneous Fenton's reagent, the application of CWPO was evaluated. A laboratory synthesized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with 4% Fe content calcined at 300 °C ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) was used. The characterization of the solid confirmed that the iron oxide present corresponded to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was highly active in the oxidation of chlorophenols. In this case, the oxidation rate of chlorophenols decreased significantly when the number of chlorine atoms increased from 1 to 3. This is due to the fact that steric hindrance becomes more and more important. These results contrast with the homogeneous Fenton oxidation of chlorophenols, where no significant differences were observed by increasing the number of chlorine atoms of the chlorophenol.

The reaction products identified upon CWPO of chlorophenols were the same obtained in the homogeneous Fenton process. In this sense, aromatic and short-chain organic acids were detected. However, the formation of condensation by-products decreased substantially, and those formed remained adsorbed on the surface of the catalyst. This was supported by the high carbon (7%) and chlorine (1%) content found in the used catalyst. It was also evidenced by the significant reduction ($\approx 30\%$) of its BET surface area.

The main drawback of the CWPO process with regard to its industrial application is the difficulty found when trying to separate the catalyst from the reaction medium, since these catalysts are usually employed in powdered form. On the other hand, although an improvement on the efficiency of the process regarding the H_2O_2 consumption was achieved, the use of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst resulted in a slower removal of chlorophenols. In order to improve both the recovery and the activity of the catalyst, a new catalyst containing a mixture of Fe (II) and Fe (III) oxides was prepared. This catalyst showed magnetic properties and was designated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. It exhibited a considerably higher activity than the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and the efficiency of H_2O_2 consumption was slightly improved. Both catalysts were stable in the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in long-term (100 h) continuous experiments.

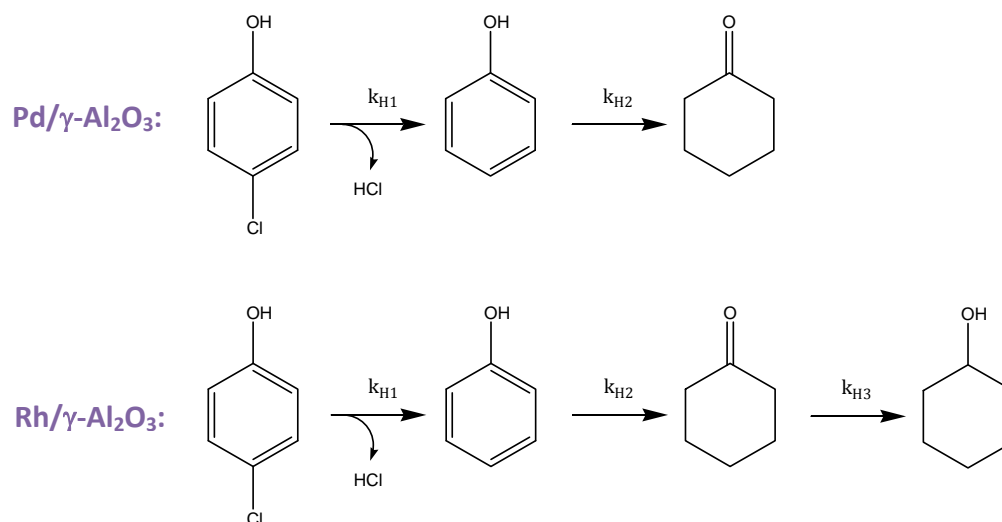
The evolution of TOC upon reaction time was appropriately adjusted to a kinetic model similar to that applied in the oxidation of chlorophenols by homogeneous Fenton's reagent. However, in this case, oxalic acid was included in the TOC_C group since the oxidation of organic acids hardly occurred. The kinetic model described fairly well the time evolution of TOC and the groups of TOC_A, TOC_B and TOC_C upon 4-CP and 2,4-DCP oxidation. Nevertheless, the model did not fit the 2,4,6-TCP oxidation. This is related to the steric hindrance of this molecule. Hence, the attack of hydroxyl radicals is very limited.

The other technology studied in this work for the treatment of wastewaters containing chlorophenols is the catalytic hydrodechlorination. It is an emerging and promising technology for the degradation of halogenated compounds. This process consists in reacting the organochlorinated compound with hydrogen, obtaining hydrogen chloride, which can be easily separated by neutralization and hydrocarbons. This transformation allows to decrease progressively and substantially the ecotoxicity of the effluent. Nevertheless, no mineralization is achieved. Therefore, the catalytic hydrodechlorination is regarded as a pre-treatment of organochlorinated compounds.

A number of catalysts based on noble metals have been proposed for the hydrodechlorination of chlorophenols in liquid phase, being the ones based on palladium and rhodium the most active ones. The main drawbacks of this technology are related to the high cost of the catalysts and their rapid deactivation. These circumstances increase considerably the cost of the process and have prevented so far its commercial application. In this context, improving the activity and stability, as well as the recovery from the reaction medium of the aforementioned catalysts would represent an important contribution to its industrial application. Following this objective, catalysts based on palladium and rhodium for the hydrodechlorination of 4-CP were tested, optimizing the calcination temperature and evaluating the influence of incorporating iron as co-metal.

The own-made Pd/ γ -Al₂O₃ and Rh/ γ -Al₂O₃ showed high activity in the reaction with independence of the calcination temperature used. The reaction products obtained were phenol and cyclohexanone. Cyclohexanol was also formed

when using the rhodium catalyst. Increasing the calcination temperature of the palladium catalyst led to a higher selectivity to cyclohexanone. Meanwhile, the activity of the rhodium catalyst was not affected by the calcination temperature. From these results, the following reaction schemes were proposed:



A kinetic model based on pseudo-first order dependence on 4-CP was proposed for each catalyst. The concentration of hydrogen peroxide can be considered constant since all the runs were carried out with a high excess of that reactant, and this is included in the apparent kinetic constant value. In all cases, a good fit of the experimental data to the proposed model was observed.

With the aim of improving the properties of the catalysts tested, bimetallic Pd-Fe and Rh-Fe supported on γ -Al₂O₃ catalysts were prepared. In the first place, the activity of the monometallic Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst in the hydrodechlorination of 4-CP was studied. It was found that this catalyst is not active in the process, being necessary the presence of a precious metal in the solid to achieve appreciable conversions of 4-CP. The influence of the calcination and reduction temperatures was evaluated in the hydrodechlorination of 4-CP using Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ and Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts. It was demonstrated that the addition of iron in the catalyst increases significantly the dechlorination rate of 4-CP to phenol in both catalysts. Increasing the temperatures of calcination and reduction also led to an increase on the dechlorination rates. Therefore, the optimum catalyst for hydrodechlorination is the bimetallic one calcined at 400 °C and reduced at 350 °C. The use of a catalyst based on palladium or rhodium will depend on the goal of the process. In this sense, the palladium catalysts lead to higher dechlorination rates,

whereas a greater extension in the reaction is achieved when using rhodium-bearing catalysts. In any case, the incorporation of iron as co-metal and the use of the maximum temperature of calcination and reduction (400 and 350 °C, respectively) provide the catalyst with strong magnetic properties. They are very useful for the real application of the process since it allows the efficient recovery of the catalyst.

The third alternative studied in this work for the treatment of wastewaters containing chlorophenols consisted in the combination of catalytic hydrodechlorination and oxidation. Hydrodechlorination is, at best, only a detoxification process which, however, does not break down the hydrocarbon structure of the pollutant. The final aqueous solution needs further treatment in order to achieve the complete removal of the organic compounds. In this sense, an advanced oxidation process would complete the treatment. The catalytic hydrodechlorination produces HCl, thus, reducing the pH of the reaction medium to 3; this way the final conditions reached are the desirable ones for the subsequent use of Fenton. Furthermore, since the use of heterogeneous catalysts showed many advantages with regard to the homogeneous one, the use of a solid catalyst containing iron would be very appropriate for both hydrodechlorination and oxidation processes.

In the first set of experiments, the oxidation of phenol, cyclohexanone and cyclohexanol in the presence of a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 50 °C and pH 3 was carried out. A H_2O_2 dose corresponding to 20% of the theoretical stoichiometric amount was used in order to save costs in the potential application of the combination of catalytic hydrodechlorination and oxidation processes.

The oxidation of cyclohexanone and cyclohexanol was not favored under the operating conditions used in this study. Since cyclohexanol was the final reaction product obtained with a rhodium-bearing catalyst, the use of this kind of catalysts for the combination of catalytic hydrodechlorination and oxidation was discarded. Thus, oxidation of different mixtures of phenol and cyclohexanone were carried out using a H_2O_2 dose corresponding to 50% of the stoichiometric amount. It was found that the phenol concentration of the mixture must be 50% or higher

in order to ensure the complete removal of both compounds, as well as a significant H_2O_2 consumption and a high mineralization of the effluent.

It can be concluded that the oxidation of highly hydrogenated compounds was not favored under the operating conditions used in this work. This is due to the fact that radical aromatic compounds cannot be formed from highly hydrogenated compounds. Therefore, in order to combine catalytic hydrodechlorination and oxidation processes, the hydrodechlorination step is only needed for the dechlorination of the initial chlorophenol, not requiring a high hydrogenation of the compounds treated.

The combination of catalytic hydrodechlorination and oxidation was carried out using the bimetallic catalyst $\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. It was found to be optimum for the hydrodechlorination process and presented magnetic properties. The hydrodechlorination step led to the complete dechlorination of the starting chlorophenols giving rise to phenol and cyclohexanone. These products were completely eliminated in the oxidation step using a H_2O_2 dose corresponding to 50% of the stoichiometric amount, achieving the total decomposition of H_2O_2 and a mineralization of the effluent close to 50% in all the cases. The catalyst showed a good stability in the process and leaching of iron was less than 10%. Moreover, the catalyst maintained its magnetic properties after being used in reaction.

The catalytic hydrodechlorination effluents showed ecotoxicity values significantly lower than the starting chlorophenol. However, despite the dramatic reduction in the ecotoxicity of the effluents, their direct discharge is not allowed since they contain phenols in high amounts. Further oxidation of those effluents led to a complete removal of phenol, reaching negligible toxicity levels. Thus, these effluents can be discharged.

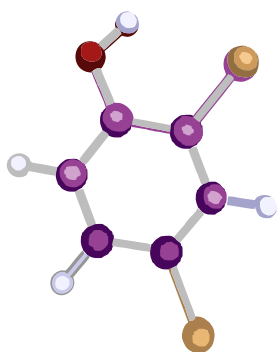
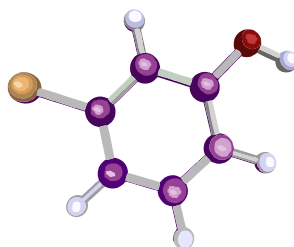
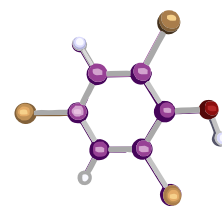
To learn on the stability of the catalysts, two alternatives were studied. The first one implies the use of one catalyst ($\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) for both hydrodechlorination and oxidation processes. In the second scenario, a continuous experiment with two different reactors and two different catalysts ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) for hydrodechlorination and oxidation, respectively, was carried out.

The bimetallic catalyst was used in four successive runs which included the hydrodechlorination and oxidation stages. Although the efficiency of the hydrodechlorination step significantly decreased in the second run, the catalyst activity remained constant in the successive runs. In the oxidation phase, a progressive loss of effectiveness was observed, since the H_2O_2 decomposition rate decreased during the successive runs. This is due to the leaching of iron in the hydrodechlorination step. However, the mineralization achieved was almost 50% in all the runs.

The $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were very stable in the hydrodechlorination and advanced oxidation reactions when they were carried out in two separate reactors. These reactors were connected, so that the effluent from the hydrodechlorination reactor was introduced in the oxidation one. The hydrodechlorination step led to the complete dechlorination of 2,4-DCP, being phenol the major product of the reaction. Its concentration remained almost constant during the long-term experiment (100 h). The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst showed a high stability upon advanced oxidation of the phenol produced in the hydrodechlorination step, since phenol, H_2O_2 and TOC reductions close to 90%, 80% and 40%, respectively, were maintained over the 100 h on stream.

This PhD Thesis has focused on the understanding of chlorophenols removal by catalytic hydrodechlorination, advanced oxidation processes and their combination. The advantages and drawbacks of the aforementioned processes are presented with the intention of helping in the improvement of the existing treatments for wastewaters containing chlorophenols.

The work carried out has led to develop a brand new type of catalysts with magnetic properties which allow an effective treatment of wastewaters containing chlorophenols by the processes of advanced oxidation, hydrodechlorination and their combination. This kind of catalyst proved to be an asset in the process due to its easy recovery after having been used.



CAPÍTULO 1

Introducción





CAPÍTULO

Introducción

El agua es uno de los recursos naturales más importantes de la Tierra, ya que sin ella no podría existir la vida y la industria no funcionaría. A diferencia de muchas otras materias primas, el agua no tiene sustituto. Además, tiene un papel vital en el desarrollo de las comunidades, pues es indispensable conseguir un abastecimiento seguro para que una comunidad se asiente. Asimismo, el agua constituye una parte esencial de todo ecosistema, de modo que una reducción del agua disponible ya sea en cantidad, calidad, o en ambas, provoca graves efectos negativos sobre el mismo.

A pesar de que el agua cubre un 70% de la superficie de la Tierra, únicamente el 2,5% del total es agua dulce. Además, aproximadamente las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmovilizadas en glaciares ([World Resources Institute, 1994](#)), lo cual disminuye aún más, la cantidad de agua utilizable. En la Figura 1.1 se recoge la distribución del agua en la Tierra.

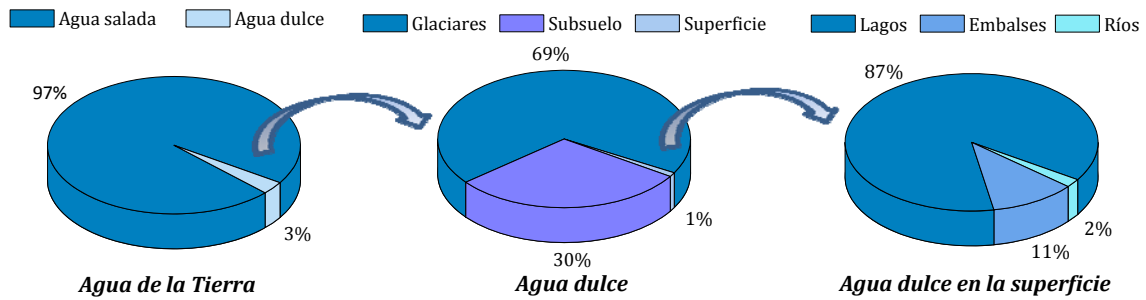


Figura 1.1. Distribución del agua en la Tierra (World Resources Institute, 1994).

Aunque el agua es un recurso escaso, que debe administrarse y cuidarse, es también un recurso renovable que se mueve a través del ciclo hidrológico, estimándose que unos 9000 km³ de agua son aprovechables. La escasez de agua está, por tanto, relacionada con las enormes diferencias en su disponibilidad debido a las amplias variaciones de precipitación estacional y anual en diferentes partes del mundo, el alto nivel de consumo desencadenado por el desarrollo demográfico e industrial de los últimos siglos y la consecuente reducción de recursos de agua dulce por la contaminación.

De acuerdo con el Tercer Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, la agricultura es, con diferencia, la fuente más importante de consumo de agua, representando el 70% del mismo. Aunque el consumo de agua está aumentando progresivamente en las economías industriales, este sector sólo representa el 20% del total del uso de agua, siendo el 10% restante destinado a uso doméstico. No obstante, si se observan los datos de consumo de agua en los países industrializados, la situación es muy diferente (Tabla 1.1). En el caso de Europa, el agua destinada a uso industrial constituye el 53% del consumo total. Esta cifra evidencia la importancia de este sector, no sólo en el uso del recurso, sino también en su potencial contaminación. Además, la contaminación de las aguas de origen industrial está más concentrada sobre determinadas zonas y resulta más peligrosa.

Tabla 1.1. Distribución del consumo de agua por los sectores de agricultura, industria y uso doméstico en el mundo, en los continentes y en España ([Tercer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo](#)).

REGIÓN	CONSUMO DE AGUA (%)			
	Agricultura	Industria	Uso doméstico	km³ consumidos/año
Mundo	70	20	10	3.829
África	86	4	10	217
Asia	81	11	7	2.378
Sudamérica	71	10	19	252
Caribe	69	8	23	13
Norteamérica	39	48	13	525
Oceanía	73	12	19	26
Europa	32	53	15	418
España	60	30	10	22

1.1. AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

La contaminación de aguas se define como “la acción y efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres directamente asociados a los acuáticos; causen daños a los bienes; y deterioren o dificulten el disfrute y los usos del medio ambiente” ([Real Decreto legislativo 1/2001](#)). Destaca especialmente la contaminación producida por las aguas residuales industriales, que son aquellas “vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial” ([Real Decreto-Ley 11/1995](#)).

Una de las características fundamentales de las aguas residuales industriales es su heterogeneidad, pudiéndose diferenciar a grandes rasgos los siguientes sectores industriales en función de las características de los efluentes vertidos ([Ley 16/2002](#)):

- *Industria siderúrgica.* Sus vertidos se caracterizan por contener altos niveles de demanda química de oxígeno (DQO), sulfuros, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), cianuros, fenoles, nitrógeno y sólidos en suspensión.

- *Industria petroquímica.* Se caracteriza por verter aguas con altos niveles de DQO, demanda biológica de oxígeno (DBO₅), hidrocarburos y fenoles.
- *Industrias químicas.* Vierten altas cantidades de compuestos orgánicos halogenados (AOX), múltiples metales, pesticidas y fertilizantes.
- *Industria textil.* Sus vertidos se caracterizan por presentar cantidades elevadas de amonio, nitratos, fósforo y AOX.
- *Industria papelera.* En sus vertidos se encuentran altos niveles de DQO, sólidos en suspensión, AOX (si es blanqueada), nitrógeno y fósforo.
- *Industria agroalimentaria.* Sus vertidos presentan fundamentalmente aceites y grasas, por lo que exhiben elevados niveles de DBO₅ y DQO.

Como ha quedado de manifiesto, en función de la tipología de proceso industrial, la composición del efluente de agua residual puede variar enormemente. Este hecho, unido a que en muchas ocasiones los vertidos contienen componentes peligrosos, tóxicos y/o bioacumulables, provoca que los efluentes de aguas residuales industriales requieran un tratamiento previo hasta disminuir la concentración de contaminantes a un nivel asimilable por la red de saneamiento antes de su vertido por industrias que se encuentren situadas en núcleos de población, o a un efluente que no genere un impacto negativo en el medio ambiente en el caso de vertidos directos al mismo.

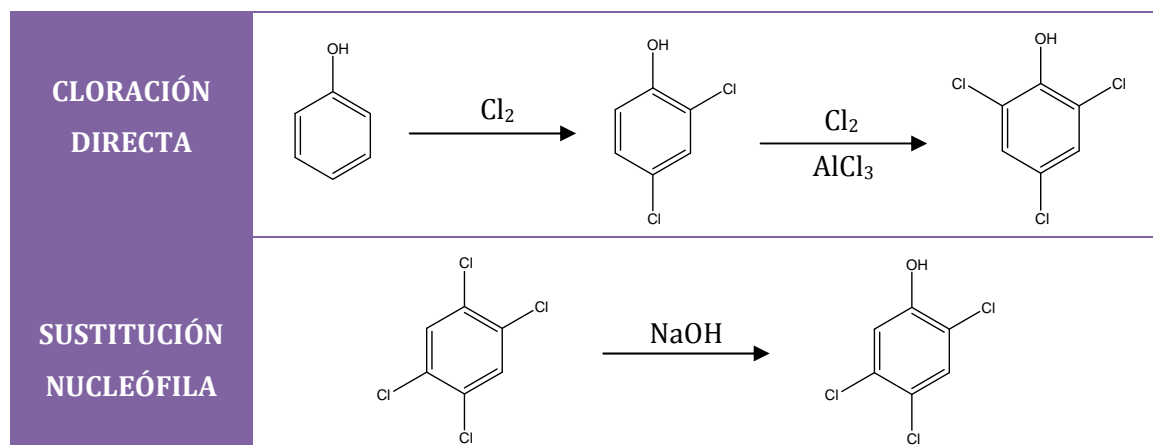
Entre los contaminantes peligrosos, tóxicos y bioacumulables que se pueden encontrar en los efluentes de aguas residuales industriales destaca el grupo de los AOX. La principal fuente de emisión de estos compuestos, con un porcentaje de vertido directo al agua de más del 60% en Europa (PRTR, 2009), la constituyen las instalaciones para la producción de pasta de papel. Dado que dichos productos son generados como consecuencia de la aplicación de cloro en el blanqueamiento de la pasta (proceso Kraft), los principales AOX generados son compuestos organoclorados, entre los que destaca especialmente el grupo de los clorofenoles (Katadis y Gordan, 1987).

1.1.1. COMPUESTOS CLOROFENÓLICOS

Los clorofenoles (CP) constituyen un importante grupo de contaminantes que pueden encontrarse en sedimentos, aguas residuales, aguas subterráneas, suelos y en gases emitidos por diversas industrias. Son empleados en numerosos procesos industriales, utilizándose para la síntesis de intermedios o, directamente como materias primas, en la fabricación de herbicidas, fungicidas, pesticidas, insecticidas, farmacéuticos y pinturas; aunque también pueden ser generados como subproductos en la incineración de residuos, en el blanqueamiento de la pasta de papel con cloro y en la decoloración de agua potable (Ahlborg y Thunberg, 1980; Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, 2011). Su amplio espectro de utilización se debe fundamentalmente a sus propiedades antimicrobianas, que han favorecido su empleo como desinfectantes y como agentes conservantes para madera, pinturas, fibras vegetales y pieles. El mercado mundial de clorofenoles es, por tanto, bastante estable y comercializa cada año unas 100.000 toneladas de estos compuestos (Pera-Titus *et al.*, 2004).

La producción industrial de clorofenoles se realiza mediante la cloración directa de fenol, clorofenoles o policlorofenoles con cloro a elevada temperatura en presencia de catalizadores, o por sustitución nucleófila de clorobencenos en metanol, etilenglicol o mezclas de diferentes solventes (Ahlborg y Thunberg, 1980). Debido al efecto director ejercido por el grupo hidroxilo de la molécula de fenol en las posiciones *orto*- y *para*-, los clorofenoles preferentemente producidos mediante cloración directa de fenol son 4-clorofenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y 2,3,4,6-tetraclorofenol; mientras que el resto de isómeros clorofenólicos son sintetizados mediante sustitución nucleófila de clorobencenos (EPA 440/5-80-032, 1980). La Tabla 1.2 recoge un ejemplo de la producción de clorofenoles mediante ambas técnicas.

Tabla 1.2. Métodos de producción industrial de clorofenoles (Ahlborg y Thunberg, 1980).



Con la excepción del 2-clorofenol, todos los clorofenoles son sólidos cristalinos a temperatura ambiente. Se caracterizan por un fuerte olor, desagradable y persistente (EPA, 440/5-80-032, 1980). Dicha propiedad organoléptica ha propiciado que la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) incluya algunos de estos compuestos entre los contaminantes que producen mayores efectos organolépticos en el agua. De acuerdo con el citado organismo, los valores máximos de concentración que los clorofenoles pueden alcanzar en el agua sin conferirle olor ni sabor son los que se recogen en la Tabla 1.3. Las concentraciones que se pueden alcanzar en el agua son muy bajas, de modo que, aunque no se conozcan datos acerca de su toxicidad, sus efectos organolépticos alertarían al ser humano de su presencia y propiciarían, por sí solos, el necesario tratamiento de las aguas residuales que los contuvieran.

Tabla 1.3. Criterios de calidad del agua en cuanto a efectos organolépticos (EPA).

Clorofenol	Efecto organoléptico ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
2-CP	0,1
3-CP	0,1
4-CP	0,1
2,4-DCP	0,3
2,6-DCP	0,2
3,5-DCP	0,5
2,4,5-TCP	1
2,4,6-TCP	2
Fenol	300

Este trabajo de investigación se centra en el tratamiento de ocho clorofenoles dentro del grupo de los diecinueve existentes. Se ha seleccionado un número elevado de estos compuestos con el objetivo de obtener resultados que puedan ser extrapolados a los clorofenoles en su conjunto considerando, por tanto, la estructura y la naturaleza de los mismos. Asimismo, se han elegido clorofenoles cuyo nivel de utilización actual es elevado y que presentan una solubilidad suficiente para constiuir un problema real de contaminación de las aguas. En esta línea, se han tratado los tres isómeros posibles de monoclorofenoles (2-clorofenol (2-CP), 3-clorofenol (3-CP) y 4-clorofenol (4-CP)), tres diclorofenoles (2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,6-diclorofenol (2,6-DCP) y 3,5-diclorofenol (3,5-DCP)) y dos triclorofenoles (2,4,5-triclorofenol (2,4,5-TCP) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP)). En el Anexo I de la presente Memoria se recogen las propiedades físico-químicas de todos los clorofenoles existentes.

Los monoclorofenoles han sido utilizados como antisépticos desde finales del siglo XIX ([von Oettingen, 1949](#)). No obstante, en la actualidad se utilizan fundamentalmente en la industria como intermediarios en la producción de otros productos. De este modo, el 2-clorofenol representa una materia prima química básica en la fabricación de fungicidas, bactericidas, antisépticos, desinfectantes y conservantes de la madera o del pegamento. También se utiliza en la producción de resinas fenólicas y en un proceso para la extracción de compuestos de azufre y nitrógeno a partir del carbón ([EPA 440/5-80-034, 1980](#)). Por su parte, el 4-clorofenol se utiliza preferentemente para producir 2,4-DCP y el germicida 4-clorofenol-*o*-cresol.

Los diclorofenoles también son utilizados como intermediarios para producir determinados pesticidas, acaricidas y fungicidas. Destaca en este grupo el 2,4-diclorofenol, el cual se utiliza para producir el herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), empleándose también directamente como antiséptico y acaricida.

Los triclorofenoles son utilizados como antisépticos y desinfectantes, aunque también se emplean como materias primas para producir otros productos. Concretamente, el 2,4,5-triclorofenol se utiliza para producir el herbicida 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) y pentaclorofenol. También se aplica

directamente como agente preservante, fungicida, alguicida y bactericida. Por su parte, el 2,4,6-triclorofenol se emplea como intermediario en la producción de 2,3,4,6-tetraclorofenol (2,3,4,6-TeCP) y pentaclorofenol; aunque también se utiliza directamente como germicida, bactericida, conservador de la madera y como agente de tratamiento contra el moho.

Las numerosas aplicaciones de los clorofenoles unidas al diverso origen de estos compuestos, favorecen su presencia en aguas subterráneas, aguas residuales y en cadenas tróficas, incluso en lugares con bajos niveles de contaminación (Paasivirta *et al.*, 1980). Esta situación constituye un grave riesgo para la salud y para el medio ambiente, ya que se trata de compuestos tóxicos y persistentes, que se bioacumulan en la cadena trófica, depositándose en los tejidos grasos de los seres vivos.

Los clorofenoles son tóxicos, carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos. La mayoría de ellos son corrosivos para la piel y los ojos y pueden llegar a ser absorbidos a través de la piel en cantidades importantes. Para dar muestra de la elevada toxicidad de estos compuestos, la Tabla 1.4 recoge la toxicidad de los clorofenoles tratados en el presente trabajo. Dentro de este grupo de clorofenoles, destaca por su toxicidad el 2,4,6-triclorofenol, el cual es carcinógeno en animales, causando linfomas, leucemia y cáncer de hígado por exposición mediante vía oral. Además, se encuentra clasificado en el Grupo B2 (probablemente carcinógeno para los humanos) por la EPA.

Tabla 1.4. Concentraciones tóxicas de clorofenoles en ratas mediante vía oral y subcutánea.

Clorofenol	Respuesta tóxica (mg·kg ⁻¹)	Referencia
2-clorofenol	DL ₅₀ oral: 670 DL ₅₀ subcutánea: 950	EPA, 440/5-80-032, 1980
3-clorofenol	DL ₅₀ oral: 570 DL ₅₀ subcutánea: 1.030	Pera-Titus <i>et al.</i> , 2004
4-clorofenol	DL ₅₀ oral: 261 DL ₅₀ subcutánea: 1.390	Pera-Titus <i>et al.</i> , 2004
2,4-diclorofenol	DL ₅₀ oral: 580 DL ₅₀ subcutánea: 1.730	EPA, 440/5-80-032, 1980
2,6-diclorofenol	DL ₅₀ oral: 2.940 DL ₅₀ subcutánea: 1.260	Pera-Titus <i>et al.</i> , 2004
3,5-diclorofenol	DL ₅₀ oral: 2.300 DL ₅₀ subcutánea: 1.730	EPA, 440/5-80-032, 1980
2,4,5-triclorofenol	DL ₅₀ oral: 820 DL ₅₀ subcutánea: 2.260	EPA, 440/5-80-032, 1980
2,4,6-triclorofenol	DL ₅₀ oral: 887 DL ₅₀ subcutánea: 700	EPA, 440/5-80-032, 1980

Los clorofenoles producen un impacto negativo muy importante en el medio ambiente. Su toxicidad en los organismos acuáticos es muy elevada, aunque varía en función de la naturaleza y del grado de cloración de la molécula. En general, un aumento de éste conlleva un incremento en la toxicidad. No obstante, esta tendencia no siempre se cumple, con lo que es inapropiado utilizar un criterio común de calidad de las aguas para todos los clorofenoles como conjunto. Por ello, los estudios sobre su toxicidad se realizan evaluando el efecto tóxico de los clorofenoles por separado. En la Tabla 1.5 se recogen las respuestas tóxicas de diferentes organismos acuáticos a los principales clorofenoles.

Tabla 1.5. Concentraciones tóxicas de clorofenoles para organismos acuáticos.

Clorofenol	Especie acuática	Respuesta tóxica (EC ₅₀) (mg·L ⁻¹)	Referencia
2-clorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	17,95	Devillers y Chambon, 1986
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	15,17	
3-clorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	15,78	
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	15,33	
4-clorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	8,07	EPA, 440/5-80-032, 1980
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	8,67	
	Pez (<i>Lepomis macrochirus</i>)	3,83	
	Crustáceo (<i>Mysidopsis bahia</i>)	29,7	
2,4-diclorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	2,68	Devillers y Chambon, 1986
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	4,75	
2,6-diclorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	9,38	
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	7,27	
3,5-diclorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	2,09	
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	1,75	
2,4,5-triclorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	2,08	EPA, 440/5-80-032, 1980
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	1,33	
	Pez (<i>Lepomis macrochirus</i>)	0,45	
	Crustáceo (<i>Mysidopsis bahia</i>)	3,83	
2,4,6-triclorofenol	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	5,47	Devillers y Chambon, 1986
	Pez Danio cebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	1,90	
	Pez (<i>Lepomis macrochirus</i>)	0,32	EPA, 440/5-80-032, 1980

Además del consabido impacto tóxico de los clorofenoles en los organismos acuáticos, se ha demostrado que los clorofenoles dan sabor a la carne del pescado de agua dulce en concentraciones mucho menores a las necesarias para mostrar un efecto tóxico. En el estudio realizado por [Shumway y Palensky \(1973\)](#), la trucha arco iris estuvo expuesta durante 48 horas a diferentes clorofenoles en un amplio rango de concentraciones. El sabor de la carne del pescado cocido fue evaluado por un panel de quince personas. Los resultados obtenidos mostraron que concentraciones de 35, 45 y 52 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,6-diclorofenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol, respectivamente, eran suficientes para dar sabor al pescado.

Por otra parte, las plantas acuáticas han mostrado ser generalmente menos sensibles a los clorofenoles que los peces o especies acuáticas de invertebrados. De este modo, la toxicidad de los clorofenoles fue percibida en estos organismos en concentraciones muy superiores a las exhibidas por los organismos acuáticos, llegando incluso a concentraciones de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en monoclorofenoles o 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con 2,4,6-TCP ([Huang y Gloyna, 1968](#)).

Como se ha puesto de manifiesto, los clorofenoles constituyen un problema grave de contaminación del medio ambiente, ya que a pesar de su elevada toxicidad, persistencia y bioacumulación, estos compuestos siguen siendo muy utilizados en la industria. Por ello, se hace necesario un estricto control de su vertido que asegure el cuidado del medio ambiente y la salud. En este sentido, en los países más industrializados existe una legislación muy restrictiva en cuanto a la prevención de la contaminación producida por este tipo de compuestos.

1.1.2. MARCO LEGAL

La preocupación por la contaminación causada por contaminantes clorofenólicos aparece recogida en la legislación desde que en la década de los 70 surgieran los primeros tratados en materia de protección de calidad de las aguas de la Unión Europea. La evolución de la legislación europea en esta materia se puede resumir en tres tipos de directivas, en las que el grupo de los clorofenoles siempre está presente.

En primer lugar, se aprobaron las directivas “de primera generación”, las cuales establecían objetivos de calidad en las aguas en función de los usos a los que se fueran a destinar, aprobándose cronológicamente en el orden de prioridad de dichos usos las siguientes directivas: [Directiva 75/440/CEE](#), relativa a la calidad requerida para las aguas destinadas a la producción de agua potable; [Directiva 76/160/CEE](#), relativa a la calidad de las aguas de baño; [Directiva 78/659/CEE](#), relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces; y [Directiva 79/923](#), relativa a la calidad exigida a las aguas para la cría de moluscos. En estas directivas, las restricciones a la presencia de clorofenoles estaban ligadas al uso posterior del agua, y por tanto, eran muy estrictas. Por ejemplo, tanto la [Directiva 78/659](#) como la [Directiva 79/923](#), exigen que la concentración de clorofenoles en el agua debe ser tal que no confiera olor ni sabor a la carne de pescado ni a la de los moluscos, lo cual se traduce, de acuerdo con el estudio de [Shumway y Palensky \(1973\)](#), en concentraciones inferiores a $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. En la Tabla 1.6 se recogen las transposiciones al derecho español de dichas directivas, así como los objetivos de calidad establecidos para los contaminantes fenólicos.

En las directivas de “segunda generación”, el objetivo de la UE se centró en eliminar, o reducir en la medida de lo posible, la contaminación producida por determinados contaminantes peligrosos vertidos en el medio acuático de los países miembros. En este sentido, se aprobó la [Directiva 76/464/CEE](#), relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, que establecía dos listas genéricas de contaminantes en función de la peligrosidad de los mismos. La Lista I, también conocida como Lista Negra, que incluía ocho grupos genéricos de contaminantes, estaba encabezada por los compuestos organohalogenados. Con el objetivo de eliminar, o suprimir gradualmente, la contaminación producida por sustancias de Lista I, se estableció la necesidad de contar con una autorización de vertido en la que se especificaran los valores límite de emisión de dichas sustancias. Además, se fijaron objetivos de calidad ambiental en el medio receptor (concentraciones y cantidades máximas de contaminante) que no podrían ser superados. Finalmente, se instó a los Estados Miembros a contar con un inventario de vertidos que

contengan sustancias de Lista I, y a controlar las aguas afectadas por dichos vertidos, creándose la Red Nacional de Control de Sustancias Peligrosas.

En la década de los 90 se aprobaron las llamadas directivas de “tercera generación”, entre las que se incluyen: [Directiva 91/271/CE](#), sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas; [Directiva 91/676/CE](#), relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias; [Directiva 96/61/CE](#), relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (derogada por la [Directiva 2008/1/CE](#)); aprobándose finalmente la [Directiva 2000/60/CE](#), por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Estas directivas se centraban en regular la contaminación producida por fuentes difusas, y mostraban la preocupación por el medio ambiente en su conjunto, estableciendo la prevención como el pilar fundamental en materia de contaminación. En el caso particular de las sustancias peligrosas, la Directiva Marco persigue una mayor protección y mejora del medio acuático mediante medidas específicas de reducción progresiva de los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias prioritarias, y mediante la interrupción o la supresión gradual de los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias. Los valores límite de emisión, así como las normas de calidad ambiental, establecidos para dichas sustancias se van a calcular en base a las mejores técnicas disponibles y a los efectos producidos por dichos compuestos en los organismos acuáticos. La Lista de Sustancias Prioritarias, basada en la Lista I de la [Directiva 76/464/CEE](#), se recoge en la [Decisión 2455/2001/CE](#), que pasó a formar parte de la Directiva Marco como Anexo X, mientras que las normas de calidad ambiental exigidas para dichos compuestos se recogen en la [Directiva 2008/105/CE](#). Entre dichas sustancias figura el pentaclorofenol, cuya concentración media anual en las aguas continentales superficiales no puede superar los $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

La Directiva Marco supuso una gran diferencia y cambio de enfoque en la legislación de calidad de las aguas. Dicha directiva reúne, no sólo el objetivo de proteger los usos mejorando la calidad de las aguas, sino que cambia radicalmente el concepto de su protección: la idea de la Directiva Marco es proteger y mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos. Para ello, no solo se exige el análisis de parámetros físico-químicos como en las directivas anteriores, sino que considera el

análisis de indicadores biológicos (flora acuática, fauna invertebrada bentónica y fauna ictiológica), lo que da una idea directa de cuál es el estado ecológico del ecosistema. Estos indicadores presentan la ventaja de reflejar las condiciones existentes cierto tiempo antes de tomar la muestra, mientras que los físico-químicos sólo ofrecen una visión puntual del estado de las aguas en el momento de la toma de muestras. De esta forma, las variaciones inesperadas en la estructura y composición de las comunidades de organismos acuáticos pueden interpretarse como signos de una alteración de las condiciones naturales. Ello afecta directamente a vertidos que puedan contener clorofenoles, ya que, como se expuso en la Sección 1.1.1 de esta Memoria, estos contaminantes son extraordinariamente tóxicos para los organismos y plantas acuáticas. De esta forma, aunque no todos los clorofenoles se encuentren recogidos en la lista de contaminantes prioritarios, se hace necesaria su eliminación para poder realizar el vertido. Ha de destacarse que el objetivo de esta directiva es alcanzar en 2015 el buen estado de las masas de agua, lo que implica alcanzar el buen estado químico y el buen estado ecológico.

Por otra parte, y de acuerdo con la Directiva de prevención y control integrados de la contaminación, los valores límite de emisión de las industrias se establecen teniendo en cuenta las mejores técnicas disponibles. Entre ellas, se incluye el uso de técnicas que produzcan pocos residuos; uso de sustancias menos peligrosas; desarrollo de las técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso; avances técnicos y evolución de los conocimientos científicos; consumo y naturaleza de las materias primas, incluida el agua utilizada en procedimientos de eficacia energética; o la necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto global de las emisiones y de los riesgos en el medio ambiente. Numerosos procesos industriales entran dentro del ámbito de aplicación de dicha directiva, transpuesta en España en la [Ley 16/2002](#). Concretamente, la industria papelera, cuyas aguas residuales contienen frecuentemente clorofenoles, ha de cumplir estrictos valores límite de emisión, como es <0,25 kg de AOX por cada tonelada de papel producido ([Manual para la Gestión de Vertidos, 2007](#)).

Más concretamente, en la [Ley 10/1993](#), sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento de la Comunidad Autónoma de Madrid, los clorofenoles aparecen recogidos en su Anexo I como residuos tóxicos y peligrosos.

El artículo 5 de dicha Ley establece que el vertido a la Red Integral de Saneamiento de todos los compuestos que figuran en dicho Anexo está prohibido, considerándose en el artículo 43 como infracción muy grave la evacuación de vertidos prohibidos. Además, la citada Ley establece valores máximos para otros parámetros de contaminación, entre los que se encuentran fenoles totales, limitados a $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la toxicidad, limitada a $25 \text{ Equitox}\cdot\text{m}^{-3}$. Por lo tanto, es necesario, no sólo eliminar los clorofenoles de las aguas residuales industriales, sino reducir la ecotoxicidad del efluente así como el contenido de fenoles del mismo.

Por último, y aunque no directamente relacionado con la calidad de las aguas pero sí con la contaminación ambiental producida por los clorofenoles, cabe ser destacado el [Real Decreto 9/2005](#), por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo. Dicho Real Decreto fija los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, recogiendo en sus Anexos V y VI sendos listados de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana y para protección de los ecosistemas, respectivamente, en función del uso del suelo. En ambas listas figuran cuatro clorofenoles objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral: 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,5-triclorofenol y 2,4,6-triclorofenol.

En la Tabla 1.6 se recoge un resumen de la legislación aplicable a clorofenoles, tanto a nivel europeo como estatal.

Tabla 1.6. Resumen de la legislación aplicable a clorofenoles.

Directiva	Transposición a la legislación española	Límite compuestos fenólicos
75/440/CEE (vigente en España, derogada en Europa)	Real Decreto 927/1988 (Anexo I) O.M. 11/5/88 Real Decreto 1541/94	En función del tratamiento de potabilización necesario: A1: 0,001 mg·L ⁻¹ A2: 0,005 mg·L ⁻¹ A3: 0, 1 mg·L ⁻¹
76/464/CEE 2006/11/CE (versión codificada)	Real Decreto 927/88	Lista I → Compuestos organohalogenados. Es necesaria autorización para su vertido.
78/659/CEE 2006/44/CE (versión codificada)	Real Decreto 927/88 (Anexo III) O.M. 16/12/88	Los compuestos fenólicos no podrán estar presentes en concentraciones que alteren el sabor del pescado
79/923/CEE 2006/113/CE (versión codificada)	Real Decreto 38/1989	Concentración inferior a la que pueda deteriorar el sabor de los moluscos
	Ley 10/93 de la CM (Anexos I y II)	Se prohíbe el vertido de clorofenoles. Para el resto de compuestos fenólicos: 2 mg·L ⁻¹ Los vertidos no podrán superar los 25 equitox·m ⁻³
2008/98/CE	Ley 22/2011 Real Decreto 9/2005 (Anexos V y VII)	(mg·kg ⁻¹ peso seco)
		2-CP 2,4-DCP 2,4,5-TCP 2,4,6-TCP
		Uso industrial del suelo 100 10 100 90
		Organismos del suelo 0,04 0,2 0,05 0,4
		Organismos acuáticos 0,01 0,06 0,09 0,012
		Vertebrados terrestres 0,12 0,02 3,3 0,03

Además de la normativa anteriormente citada, que tiene aplicación en Europa y más concretamente en España, existen numerosas referencias legislativas internacionales que señalan a los clorofenoles como compuestos altamente peligrosos cuyo vertido debe estar estrictamente regulado. Así, en Estados Unidos, antes de la aprobación de la Lista de Contaminantes Prioritarios, se realizó una Lista de Contaminantes Tóxicos con 65 compuestos y grupos de compuestos, en la que se incluían todos los clorofenoles en conjunto (Keith y Telliard, 1979). No obstante, dentro de la Lista de Contaminantes Prioritarios, se seleccionaron, por su especial peligrosidad, el 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, el 2,4,6-triclorofenol y el pentaclorofenol (EPA). En Australia, los diclorofenoles, los triclorofenoles y los tetraclorofenoles aparecen recogidos en el Inventario Nacional de Contaminantes (NPI, Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities www.npi.gov.au/substances/factsheets.html). Por su parte, la OMS (Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, 2011) incluye a los clorofenoles como compuestos que pueden formarse en la desinfección de las aguas, y que no deben encontrarse en aguas para el abastecimiento humano.

Para cumplir con las estrictas limitaciones impuestas por la normativa, el sector industrial, en lo referente a sus vertidos, ha adoptado estrategias que persiguen minimizar la producción de residuos mediante una mejora en la eficacia de las tecnologías actuales, así como la construcción de industrias cerradas con su propio sistema de depuración de agua.

1.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CONTAMINADAS POR COMPUESTOS CLOROFENÓLICOS

Aunque se han realizado esfuerzos en la búsqueda de alternativas para reemplazar los solventes clorados; actualmente, su aplicación y demanda sigue siendo alta. Ello conlleva un elevado volumen de producción y vertido, trayendo como consecuencia la contaminación de suelos, sedimentos y aguas subterráneas y superficiales. Debido a las estrictas restricciones impuestas en la legislación para el control de los vertidos que contienen clorofenoles, éstos deben someterse a

tratamientos de depuración que garanticen su total eliminación del efluente residual industrial.

Un sistema de depuración se define como el conjunto de procesos unitarios, de naturaleza física, química o biológica, que permite eliminar del agua residual las materias perjudiciales para un uso posterior o para su vertido al medio ambiente, impidiendo su deterioro. La secuencia y utilización de dichos procesos viene definida por el grado de depuración a alcanzar, las características del agua a tratar y el coste de las instalaciones.

A continuación, se resumen los tratamientos convencionales para el tratamiento de aguas residuales, así como los tratamientos avanzados desarrollados para eliminar contaminantes de forma más específica.

1.2.1. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

Los sistemas convencionales de depuración incluyen una serie de etapas, como son el **pretratamiento** físico, en el que se separan sólidos de gran tamaño y grasas (desbaste, desarenado y desengrasado); el tratamiento **primario**, en el que se provoca la coagulación y floculación de materia en suspensión para su decantación; el tratamiento biológico o **secundario**, donde se lleva a cabo la digestión aerobia o anaerobia de la materia orgánica y, por último, en determinadas ocasiones, el tratamiento **terciario**, que persigue fundamentalmente la eliminación de determinados nutrientes, como nitrógeno y fósforo. En la Figura 1.2 se muestra un diagrama con los procesos fundamentales que tienen lugar en una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) convencional.

eliminación de los contaminantes en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente. Para alcanzar este objetivo existe una gran variedad de procesos cuya aplicación se encuentra condicionada no sólo por la eficacia en la eliminación del contaminante sino también por el coste de los mismos. La Tabla 1.7 recoge los métodos de tratamiento habituales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados presentes en aguas residuales. Cabe destacar que los tratamientos no destructivos pueden suponer un problema adicional de contaminación ya que transfieren los contaminantes de las aguas residuales a otro medio, del que deberán ser recuperados o eliminados mediante un tratamiento destructivo posterior.

Tabla 1.7. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos clorados en aguas residuales.

MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS	MÉTODOS DESTRUCTIVOS
Adsorción	Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
Extracción	Hidrodecloración catalítica
Desorción o stripping	Oxidación química
Tecnología de membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Incineración • Oxidación húmeda catalítica y no catalítica • Oxidación húmeda supercrítica • Procesos avanzados de oxidación

1.2.2.1. Tratamientos no destructivos

Los procesos de **adsorción física** constituyen uno de los métodos ampliamente utilizados para la eliminación de compuestos organoclorados en efluentes acuosos. El carbón activado o las resinas de tipo polimérico son materiales empleados habitualmente como adsorbentes debido a que son capaces de retener en su superficie gran variedad de moléculas orgánicas. Existen numerosos trabajos en los que se ha utilizado la adsorción física para retener compuestos clorofenólicos disueltos en efluentes acuosos sobre diferentes materiales, entre los que destacan: carbón activado (Streat *et al.*, 1995; Radhika y Palanivelu, 2006; Wang *et al.*, 2007; Sze y McKay, 2010; Tseng *et al.*, 2010; Sze y

McKay, 2012), resinas (Abburri, 2003; Bilgili, 2006; Lin y Juang, 2009), arcillas (Bouras *et al.*, 1999; Andini *et al.*, 2006) y zeolitas (Cortes-Martínez *et al.*, 2007; Baker y Ghanem, 2009). No obstante, el proceso requiere el tratamiento posterior del material empleado como adsorbente, puesto que los contaminantes permanecen sobre su superficie al separarlos del agua.

La **extracción** de fenoles y clorofenoles con solventes es un método eficaz en la recuperación de los mismos (Li *et al.*, 2004; Palma *et al.*, 2007; Juang *et al.*, 2009; Gutiérrez *et al.*, 2010). Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser significativas, creándose así un problema adicional de contaminación (Bravo *et al.*, 1998). El tratamiento de aguas residuales por este método puede resultar demasiado complejo y costoso; y sólo se utiliza industrialmente para efluentes con elevadas concentraciones de contaminantes (Greminger *et al.*, 1982).

La **desorción** o **stripping** consiste en el arrastre de compuestos orgánicos volátiles de las aguas mediante un gas (aire o vapor de agua). Este proceso ha sido utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles disueltos en aguas residuales industriales (Robbins y Mich, 1979), así como en el tratamiento de aguas subterráneas y aguas residuales urbanas, pero presenta el inconveniente de generar una corriente gaseosa residual que debe tratarse antes de su emisión a la atmósfera (Hidalgo *et al.*, 2004).

Las **membranas** son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ellas de forma selectiva. Entre los procesos existentes, la ultrafiltración (Bielska *et al.*, 2003; Materna *et al.*, 2004; Zahoor y Mahramanlioglu, 2011) y la ósmosis inversa (Matsuura y Sourirajan, 1972; Bhattacharyya, 1987; Williams *et al.*, 1990; Williams *et al.*, 1999) son los que presentan un mayor grado de aplicación industrial para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles, pues son las que permiten su adecuada separación, tal y como se muestra en la Figura 1.3 (Mengual *et al.*, 2005).

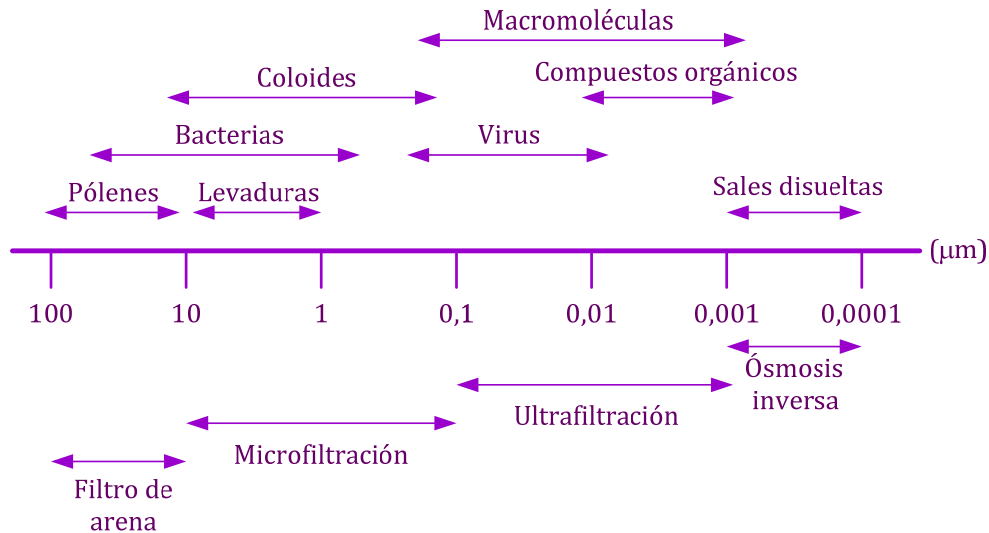


Figura 1.3. Relación entre tamaños de impurezas y tratamientos por membrana (Mengual *et al.*, 2005).

1.2.2.2. Tratamientos destructivos

Los tratamientos destructivos permiten tratar las aguas contaminadas destruyendo los compuestos organoclorados de modo que, si el proceso resulta eficaz, no sería necesaria una segunda etapa de tratamiento.

Las técnicas destructivas se pueden agrupar en tratamientos térmicos, tratamientos biológicos y tratamientos químicos, donde se encuentran englobados los procesos de reducción y oxidación.

Métodos térmicos

Dentro de los tratamientos térmicos destaca la incineración, que sólo es aplicable al tratamiento de corrientes acuosas residuales de bajo caudal (inferior a $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) y con alta carga orgánica (DQO superior a $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), pues en otras condiciones, el coste de la energía requerida es muy elevado. En general, la aplicación de esta técnica conlleva elevados costes de inversión y operación, además de problemas de corrosión del sistema. En el caso de la eliminación de clorofenoles, se generan problemas adicionales, ya que pueden dar lugar a la

formación de dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados (Wiater-Protas y Louw, 2001; Ryu, 2008).

Métodos biológicos

Los procesos biológicos son probablemente los métodos de tratamiento de contaminantes orgánicos clorados que suponen un menor coste (Padilla *et al.*, 2005). En este caso, son los microorganismos los encargados de transformar o eliminar los compuestos.

El tratamiento de compuestos clorofenólicos mediante procesos biológicos se ha llevado a cabo empleando diferentes tecnologías, entre las que destacan: lodos activados, reactores secuenciales de flujo discontinuo (SBR), reactores biológicos de membrana (MBR) y reactores biológicos rotativos o biodiscos (RBC). Aunque todos estos sistemas son aerobios, también aparecen en la bibliografía numerosos trabajos que abordan la degradación de clorofenoles mediante sistemas anareobios.

El tratamiento mediante **lodos activos** consiste en la adición de microorganismos a las aguas residuales en condiciones aerobias (burbujeo de aire o agitación de las aguas). Este sistema se ha empleado con éxito en el tratamiento de monoclórofenoles, obteniéndose tasas de degradación superiores al 90% (Sahinkaya y Dilek, 2006; Kargi y Konya, 2006; Kargi y Konya, 2007). El principal inconveniente es la generación de lodos del proceso, que hace necesaria su separación mediante decantación, siendo finalmente gestionados como residuo.

En los reactores **secuenciales de flujo discontinuo (SBR)**, el agua residual se mezcla con un lodo biológico en un medio aereado. El proceso combina en un mismo tanque reacción, aereación y clarificación, lo que reduce sustancialmente el coste de inversión, aunque sigue siendo necesaria la gestión de los lodos residuales. El sistema SBR se ha empleado satisfactoriamente en el tratamiento de monoclórofenoles, no obteniéndose buenos resultados con los fenoles policlorados debido a su elevada toxicidad (Chiavola *et al.*, 2004; Moreno-Andrade y Buitrón, 2008; Khan *et al.*, 2011). La desventaja frente al tratamiento mediante lodos

activados es que el sistema es más complejo y precisa un mayor mantenimiento (Vargas *et al.*, 2000).

Mientras que en los sistemas anteriores, los microorganismos permanecían en suspensión en el medio de reacción, en los **reactores de membrana (MBR)**, éstos se encuentran fijos en un soporte sobre el que fluyen las aguas a depurar, introduciéndose oxígeno suficiente para asegurar que el proceso es aerobio. La aplicación de esta tecnología permite la separación del fango y el líquido mediante membranas, obteniendo ventajas importantes frente a la separación por decantación. Carucci *et al.*, (2010) llevaron a cabo una comparación de las eficacias obtenidas en el tratamiento de 4-CP mediante lodos activados, SBR y MBR, concluyendo que la mejor tecnología es la MBR, pues condujo a un efluente de mejor calidad, debido a una menor cantidad de sólidos en suspensión, y a una menor producción de fangos. Como desventaja, se puede destacar que su operabilidad es más compleja debido a la necesidad de control de presión en la membrana, así como su excesivo ensuciamiento.

En los **reactores biológicos rotativos (RBC)**, los microorganismos se encuentran adheridos a la superficie de discos giratorios inmersos en tanques por los que circula el agua residual. El empleo de este sistema también se ha aplicado satisfactoriamente en el tratamiento de clorofenoles (Tokuz, 1991; Sahinkaya y Dilek, 2006). Aunque presentan la ventaja de producir una escasa cantidad de lodo, su principal inconveniente es el gasto energético del sistema de giro, que los hace inviables para tratar caudales elevados ($>100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (Cortez *et al.*, 2008).

A diferencia de los procesos aerobios, la **degradación anaerobia** ocurre en ambientes carentes de oxígeno, donde la materia orgánica es transformada en metano y dióxido de carbono. Aunque la degradación anaerobia se caracteriza por ser considerablemente más lenta que la degradación aerobia, debido a la menor velocidad de crecimiento de los organismos anaerobios, ha permitido obtener buenos resultados con cargas medias de clorofenol. En este sentido, Puyol (2010) obtuvo eficiencias de degradación superiores al 80% en el tratamiento de efluentes de $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,4-DCP en reactores UASB (reactor anaerobio de manto de fango con flujo ascendente). Asimismo, se ha demostrado que la degradación anaerobia de policlorofenoles es significativamente superior a la observada para

monoclorofenoles, con lo que el acoplamiento de sistemas anaerobios-aerobios puede constituir una configuración óptima para el tratamiento de fenoles policlorados (Majumder *et al.*, 2007).

Aunque el empleo de tratamientos biológicos para la eliminación de clorofenoles está siendo muy estudiado, su aplicación industrial se encuentra limitada debido a la baja biodegradabilidad de estos compuestos unida a su elevada toxicidad, que hace que se requieran largos tiempos de aclimatación (Boyd y Shelton, 1984; Mohn y Tiedje, 1992; Koyama *et al.*, 1994; Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998; Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998; Sahinkaya y Dilek, 2006). Por otro lado, es necesario tener en cuenta la adsorción de estos compuestos sobre la biomasa, lo que limita su posterior utilización. Por tanto, cuando se requieren procesos de tratamiento de efluentes residuales que contengan concentraciones significativas de clorofenoles en un período relativamente corto de tiempo, la aplicación directa de procesos biológicos no resulta adecuada.

Métodos químicos

Los tratamientos químicos se pueden dividir en dos grandes grupos: tratamientos de reducción y tratamientos de oxidación.

En general, los **tratamientos de reducción** permiten la ruptura del enlace carbono-cloro del contaminante organoclorado mediante su hidrogenación, transformándolo en su correspondiente compuesto orgánico sin cloro, que se elimina como HCl. Este proceso se denomina hidrodecloración catalítica, y su aplicación al tratamiento de clorofenoles se aborda en profundidad en el Epígrafe 1.4 del presente trabajo.

Entre los **tratamientos de oxidación**, destacan la oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica, la oxidación en condiciones supercríticas y la oxidación avanzada.

En la Figura 1.4 se muestran los intervalos de aplicación, en cuanto a caudal y carga orgánica del efluente, de los tratamientos de oxidación citados, en comparación con los tratamientos de oxidación biológica, que solo pueden ser

aplicados si el efluente es biodegradable y no tóxico para los microorganismos utilizados. Como puede observarse, determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación sólo son utilizables cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Hancock, 1999; Andreozzi *et al.*, 1999).

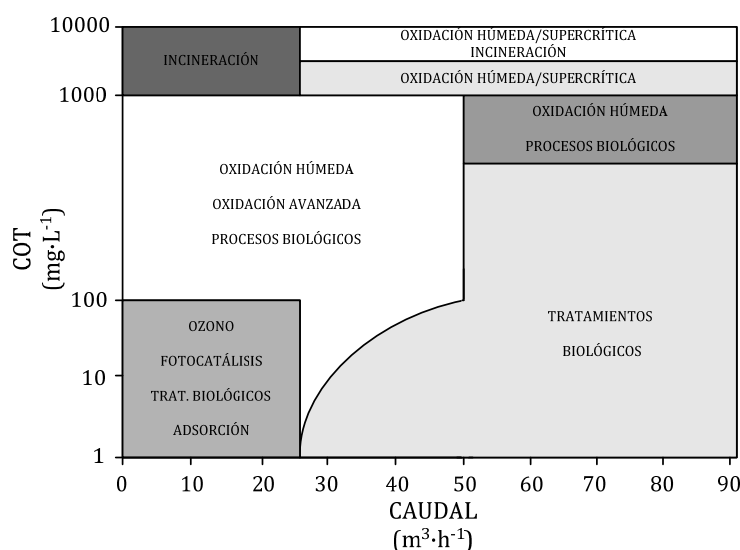


Figura 1.4. Intervalos de aplicación de diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos (parcialmente modificado de la referencia Hancock, 1999).

Los procesos de **oxidación húmeda** (WAO, *Wet Air Oxidation*) y **oxidación húmeda catalítica** (CWAO, *Catalytic Wet Air Oxidation*) emplean como agente oxidante el oxígeno molecular. La temperatura de tratamiento de los procesos de oxidación húmeda depende de la naturaleza de los compuestos a degradar, pero en general, oscila entre 150 y 350 °C con una presión de entre 20 y 200 bar. Estos procesos se han aplicado satisfactoriamente en la eliminación clorofenoles, y sobre todo, se plantean como un tratamiento previo del efluente de cara a un proceso biológico posterior (Baillod *et al.*, 1982; Joglekar *et al.*, 1991; García-Molina *et al.*, 2006; García-Molina *et al.*, 2007; Suárez-Ojeda *et al.*, 2007).

El empleo de catalizadores permite operar en condiciones más suaves de presión y temperatura y/o reducir los tiempos de residencia del reactor, y por tanto, disminuir los costes de inversión y operación (Mantzavinos *et al.*, 1999).

Además, el uso de catalizadores puede llevar a mayores grados de mineralización de los compuestos orgánicos refractarios que la oxidación no catalítica, reduciéndose el número de intermedios oxigenados de bajo peso molecular resistentes a la oxidación (Imamura, 1999; Luck, 1999). En este sentido, la oxidación húmeda catalítica ha permitido alcanzar la degradación total de clorofenoles hasta ácido acético, CO₂ y HCl (Qin *et al.*, 2001), y en comparación con la oxidación húmeda no catalítica, ha generado efluentes significativamente más biodegradables. Suárez-Ojeda *et al.*, (2007) llevaron a cabo un estudio de la influencia de la presión y la temperatura en la oxidación de 2-CP mediante oxidación húmeda catalítica empleando carbón activo como catalizador, en el que obtuvieron como óptimas las condiciones de 2 bar y 160 °C, con las que lograron una mineralización del efluente superior al 70%.

El empleo de catalizadores con metales soportados mejora la eficacia del sistema. En este sentido, se han empleado catalizadores basados en metales nobles, como Pd, Pt y Ru (Qin *et al.*, 2001) y catalizadores basados en metales de transición, como Fe, Co y Ni (Chaliha y Bhattacharayya, 2008a). Chaliha y Bhattacharayya (2008a) utilizaron catalizadores de Fe, Co y Ni soportados en MCM-41 para la oxidación de 4-CP, obteniendo conversiones superiores al 50% cuando se operó a 80 °C y 2 bar, siendo poco significativa la lixiviación de la fase activa durante el proceso.

El principal inconveniente de estos procesos es el elevado coste de inversión requerido, así como los efectos de corrosión producidos por las altas condiciones de temperatura y presión necesarias, lo cual se acentúa en el tratamiento de clorofenoles debido a la presencia de HCl en el sistema (Son *et al.*, 2008). En el caso de la oxidación húmeda catalítica, las condiciones de operación son más moderadas, pero la baja estabilidad de los catalizadores utilizados y su alto coste representan un problema adicional.

En la **oxidación en condiciones supercríticas** (SCWO, *Supercritical Water Oxidation*) se rebasa el punto crítico del agua (374 °C y 221 bar), de modo que el oxidante (O₂) no necesita atravesar la interfase gas-líquido, lográndose elevados valores de los coeficientes de transporte, lo que permite alcanzar velocidades de oxidación también elevadas. El método es económicamente competitivo siempre

que las corrientes residuales orgánicas sean concentradas (DQO entre 10 y 100 g·L⁻¹). Su principal ventaja radica en que es posible alcanzar la mineralización completa del contaminante a tiempos muy cortos (Modell, 1989). Así, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación, pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650 °C con tiempos de residencia muy pequeños (30–90 s). En bibliografía aparecen diversos trabajos en los que se ha aplicado esta técnica para el tratamiento de clorofenoles obteniéndose buenos resultados de degradación (Lee *et al.*, 1990; Li *et al.*, 1993; Yang y Eckert, 1998; Lin *et al.*, 1998; Son *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2009).

Con el propósito de aumentar la velocidad de oxidación de los compuestos a CO₂, de modo que se pueda disminuir el tiempo de residencia en el reactor, y por tanto, favorecer la economía del proceso, también se emplean en esta tecnología catalizadores. En este sentido, cabe ser destacado el trabajo de Sun *et al.*, (2007), quienes obtuvieron conversiones de 2-CP del 80% en 10s a 450 °C y 250 bar.

Aunque el proceso ha mostrado ser muy efectivo en el tratamiento de clorofenoles, presenta dos inconvenientes fundamentales: el elevado coste y la formación de depósitos de sales (Aki y Abraham, 1998). El elevado coste es debido a la necesidad de emplear materiales resistentes a la corrosión, mientras que la precipitación o aglomeración de sales en las paredes internas del reactor durante el proceso puede provocar su taponamiento o disminución de la velocidad de transferencia de calor, requiriéndose, por tanto, limpiezas periódicas del reactor.

1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) suelen llevarse a cabo en condiciones de presión y temperatura cercanas a las ambientales (Glaze *et al.*, 1987). Estos procesos se basan en la generación de radicales hidroxilo en cantidades suficientes para oxidar la materia orgánica contenida en el efluente tratado. Debido a su alto poder oxidante, los radicales hidroxilo reaccionan con la materia orgánica a velocidades muy superiores a las que lo hacen otros oxidantes. En la Tabla 1.8 se refleja el potencial normal de oxidación de estos oxidantes (Munter, 2001). Además, su baja selectividad representa una propiedad muy

importante en el tratamiento de aguas residuales, siendo muchos y muy diversos los contaminantes orgánicos que pueden ser degradados mediante esta técnica.

Tabla 1.8. Potencial de oxidación de diversas especies químicas (Munter, 2001).

Oxidante	E ⁰ (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxilo (·OH)	2,80
Oxígeno atómico (O)	2,42
Ozono (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1,77
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxígeno (O ₂)	1,23

La elevada reactividad de los radicales hidroxilo los hace muy inestables, por lo que deben ser generados *in situ* continuamente. Los métodos que tienen como fin la generación de radicales hidroxilo se pueden agrupar de varias formas, aunque la clasificación más extendida distingue entre los procesos fotoquímicos, en los que se emplea la radiación UV para producir los radicales, y los no fotoquímicos. En la Tabla 1.9 se muestra una clasificación completa de los POA's.

Tabla 1.9. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).

FOTOQUÍMICOS	NO FOTOQUÍMICOS
Fotólisis con radiación UV (UV)	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV)	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)
Ozono y radiación ultravioleta (O ₃ /UV)	Ozonización catalítica (O ₃ /Catalizador)
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	Procesos Fenton y relacionados ((Fe ²⁺ -Fe ³⁺ /H ₂ O ₂) o (H ₂ O ₂ /catalizador sólido))
Foto-Fenton y relacionados ((Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) o (catalizador/H ₂ O ₂ /UV))	Oxidación electroquímica/electrocatalítica Electro-Fenton
Fotocatálisis heterogénea (catalizador/O ₂ /UV)	Tratamientos con ultrasonidos ((O ₃ /US), (H ₂ O ₂ /US)) Sono-Fenton (Fe ²⁺ -Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /US)

En general, el principal inconveniente de los POA's radica en el alto coste de sus reactivos, como el empleo de O_3 , H_2O_2 y radiación UV. Por ello, estos procesos han de utilizarse para el tratamiento de efluentes con niveles de DQO relativamente bajos, menores de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ya que concentraciones superiores suponen un consumo elevado de reactivos y energía, encareciéndose excesivamente el tratamiento. En este sentido, y con el objetivo de la reducción de coste, muchos estudios se han basado en el tratamiento parcial de los compuestos hasta transformarlos en compuestos biodegradables, combinando de este modo el POA con un tratamiento biológico posterior (Oller *et al.*, 2011).

1.3.1. PROCESO FENTON

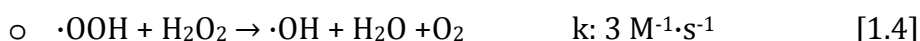
La oxidación Fenton, además de ser el más antiguo, constituye uno de los procesos más efectivos dentro del conjunto de los POA's. El reactivo Fenton fue descrito por primera vez en 1894, cuando H.J.H. Fenton descubrió que las sales de hierro catalizaban la oxidación de ácido tartárico con agua oxigenada (Fenton, 1894). Sin embargo, su aplicación para la oxidación de compuestos orgánicos no comenzó hasta la década de los sesenta (Goy y Trapido, 2002).

El proceso Fenton consiste en la adición de sales de hierro, en medio ácido, para promover la descomposición catalítica del agua oxigenada en radicales hidroxilo. En el proceso tienen lugar múltiples reacciones, que se pueden agrupar en tres tipos (Pera-Titus *et al.*, 2004):

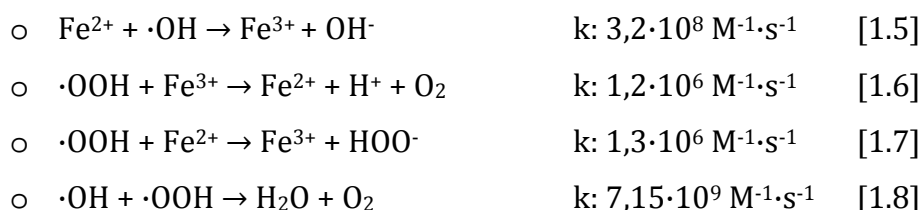
- **Reacciones de iniciación:**



- **Reacciones de propagación:**



• **Reacciones de terminación:**

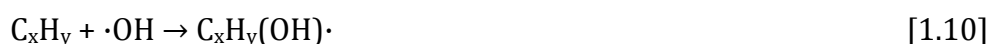


Los radicales $\cdot\text{OH}$ generados pueden oxidar la materia orgánica por tres vías:

1. Eliminación de un átomo de hidrógeno, produciendo radicales libres orgánicos y agua (Carey, 2003):



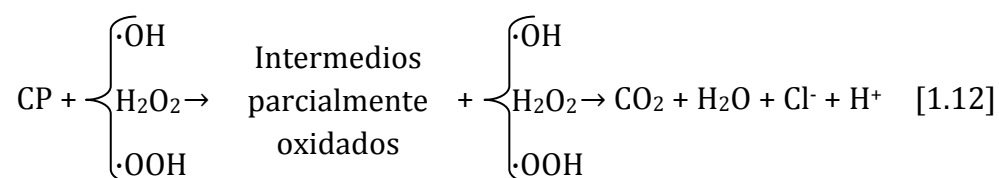
2. Adición de los radicales $\cdot\text{OH}$ que se unen a un compuesto insaturado, alifático o aromático, dando origen también a especies radicalarias (Chen y Pignatello, 1997):



3. En la degradación de compuestos aromáticos sustituidos, como los clorofenoles, también puede tener lugar la sustitución del heteroátomo por el grupo hidroxilo (Huang *et al.*, 1993):



En el caso concreto de la degradación de clorofenoles, la reacción que tiene lugar puede esquematizarse del siguiente modo:



La velocidad de reacción de los radicales $\cdot\text{OH}$ con la materia orgánica se sitúa entre 10^7 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (De Laat *et al.*, 1999; Benítez *et al.*, 2000). Los radicales formados en el proceso son altamente reactivos y pueden seguir reaccionando, bien con el Fe^{2+} :



entre sí, formándose dímeros o productos de reacciones de desproporción:



o con Fe^{3+} , regenerándose el catalizador:



La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales es atractiva debido, por un lado, a la abundancia y no toxicidad del hierro, y por otro, a la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente. Además, el proceso no necesita el aporte de energía adicional para activar el H_2O_2 , pudiendo trabajar a presión atmosférica y temperatura ambiente. Por ello, el reactivo Fenton resulta una eficiente alternativa a la oxidación húmeda y a la incineración para el tratamiento de aquellas aguas residuales que presentan una moderada carga orgánica, y contienen compuestos tóxicos y persistentes, efluentes que además, tampoco podrían ser directamente tratados por un proceso biológico. El proceso Fenton permite oxidar los contaminantes hasta productos más biodegradables, llegando incluso a alcanzar la mineralización de los compuestos hasta dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas, si las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno no son limitantes (Neyens y Baeyens, 2003). En este sentido, esta tecnología se ha empleado con éxito en el tratamiento de diferentes aguas residuales procedentes de la industria papelera (Pérez *et al.*, 2002; Tambosi *et al.*, 2006), química (Park *et al.*, 1999; López *et al.*, 1999; Barbusinski y Filipek, 2001), farmacéutica (San Sebastián *et al.*, 2003; Tekin *et al.*, 2006), textil (Papadopoulos *et al.*, 2007) y cosmética (Bautista *et al.*, 2007; Pliego *et al.*, 2012).

Entre los inconvenientes del proceso Fenton destacan el elevado coste del H_2O_2 y el hecho de que, al tratarse de un proceso catalítico homogéneo, la adición

de sales de hierro, que no quedan retenidas en el proceso, origina una contaminación adicional.

En la Figura 1.5 se recoge un diagrama de proceso típico para el tratamiento de aguas residuales mediante reactivo Fenton. Tras la recolección de las aguas residuales industriales en un tanque para su homogeneización, éstas son conducidas hasta el reactor en el que se lleva a cabo su oxidación. En este reactor se adiciona hierro, agua oxigenada y ácido, necesario para que el hierro se encuentre disuelto y puedan tener lugar las reacciones en cadena del proceso Fenton. El efluente obtenido se dirige a un tanque en el que se produce su neutralización y, por lo tanto, la precipitación del hierro. Los lodos de hierro son enviados a un tanque de tratamiento donde se adicionan agentes de floculación con el objetivo de deshidratarlos. Finalmente, éstos son secados y comprimidos en un filtro de prensa. Adicionalmente, puede incluirse una etapa de post-filtración y afino del efluente obtenido en la oxidación con el objetivo de eliminar pequeños agregados.

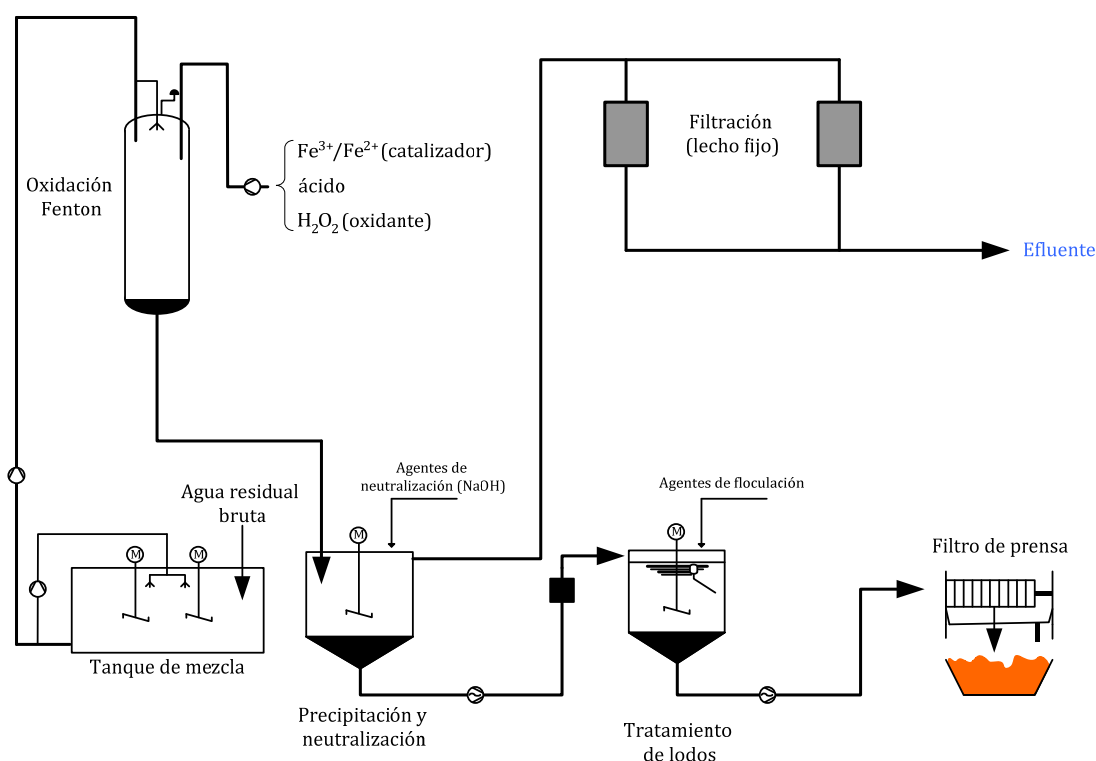


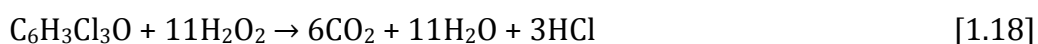
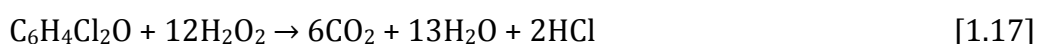
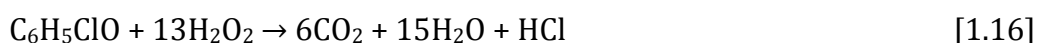
Figura 1.5. Diagrama de proceso de tratamiento de aguas residuales mediante reactivo Fenton (Sievers, 2011).

El proceso Fenton presenta su máxima actividad catalítica a un pH óptimo alrededor de 3, que corresponde a la máxima concentración de especies activas de hierro y a la menor velocidad de descomposición del agua oxigenada. A pH menor de 2, no se observa degradación de los compuestos y a un pH por encima de 4, la degradación decrece significativamente. *Kwon et al., (1999)* demostraron experimentalmente que a pH por debajo de 2 no se produce la descomposición del H_2O_2 mediante la medición experimental del oxígeno disuelto de la disolución y del H_2O_2 residual. A su vez, la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales (*Rodríguez et al., 2006*).

Otro factor que tiene importancia en el proceso Fenton es la temperatura, que presenta dos efectos contrapuestos. Un aumento de la misma favorece la cinética del proceso, pero también disminuye la estabilidad del agua oxigenada que se descompone en agua y oxígeno, que no es reactivo en las condiciones de operación empleadas (*Jones, 1999*). Sin embargo, en bibliografía aparecen trabajos en los que se emplea el proceso Fenton con temperaturas de 100-130 °C, alcanzándose tasas de mineralización de la materia orgánica significativamente más efectivas que las logradas a temperaturas cercanas a las ambientales (*Suty et al., 2004; Zazo et al., 2011; Sievers, 2011*). No obstante, en general, una temperatura adecuada para llevar a cabo el proceso Fenton es 50 °C, pues permite alcanzar una mejora suficiente en la velocidad de las reacciones involucradas, así como reducir la dosis de peróxido de hidrógeno (*Zazo, 2004; Pignatello et al., 2006; Sievers, 2011*). Por su parte, la presión no afecta a la eficacia del proceso, tal y como demostraron *Zazo et al., (2009a)*, en ensayos en los que el empleo de diferentes presiones durante la oxidación de fenol con reactivo Fenton no dio lugar a cambios significativos en la velocidad ni en la extensión del proceso. Por todo ello, el proceso Fenton suele llevarse a cabo a condiciones de presión y temperatura cercanas a las ambientales (*Andreozzi et al., 1999*).

La dosis de catalizador empleada (Fe^{2+}/Fe^{3+}) y la concentración de H_2O_2 son otros dos factores que influyen en la cinética y extensión del proceso. Dichas variables se encuentran relacionadas entre sí. El aumento de la dosis de hierro incrementa la velocidad de la reacción, mientras que la concentración de H_2O_2

inicial determina la extensión final de la mineralización. Además, la concentración de H_2O_2 empleada se relaciona directamente con la concentración inicial de contaminante. En este sentido, se suelen emplear cantidades iguales o superiores a la relación estequiométrica, entendida como tal, la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para oxidar el contaminante orgánico totalmente a CO_2 y H_2O . En el caso concreto de la oxidación de mono-, di- y triclorofenoles, las reacciones son las siguientes:



En ausencia de hierro, no hay evidencia de formación de radicales o de especies activas intermedias cuando, por ejemplo, se añade agua oxigenada a aguas residuales que contienen clorofenoles (Pera-Titus *et al.*, 2004). Según aumenta la concentración de hierro, la degradación de clorofenol se incrementa hasta alcanzar un punto en el que más adición de hierro es ineficiente, pues conduce a reacciones de terminación destruyendo los radicales hidroxilo (Ecuaciones [1.5], [1.6], [1.7] y [1.8]). Los rangos típicos son una parte de hierro por cinco-veinticinco partes de peróxido de hidrógeno (Chamarro *et al.*, 2001; Pera-Titus *et al.*, 2004). Por otra parte, no se observan diferencias al emplear hierro (II) o hierro (III) (Fenton-like), pues ambas especies forman parte de un ciclo de oxidación-reducción, tal como se muestra en la Figura 1.6. Aunque la reacción que tiene lugar al emplear hierro (II) es varios órdenes de magnitud más rápida que la iniciada con hierro (III); la velocidad de la reacción se encuentra limitada por la regeneración del catalizador [1.3]. Por tanto, la velocidad de reacción es independiente del tipo de hierro añadido inicialmente (Sievers, 2011). Tampoco parece tener influencia en el proceso el contraión de la sal de hierro empleado, de hecho se han obtenido resultados muy similares empleando sales de cloro, sulfato o nitrato de hierro (Pera-Titus *et al.*, 2004).

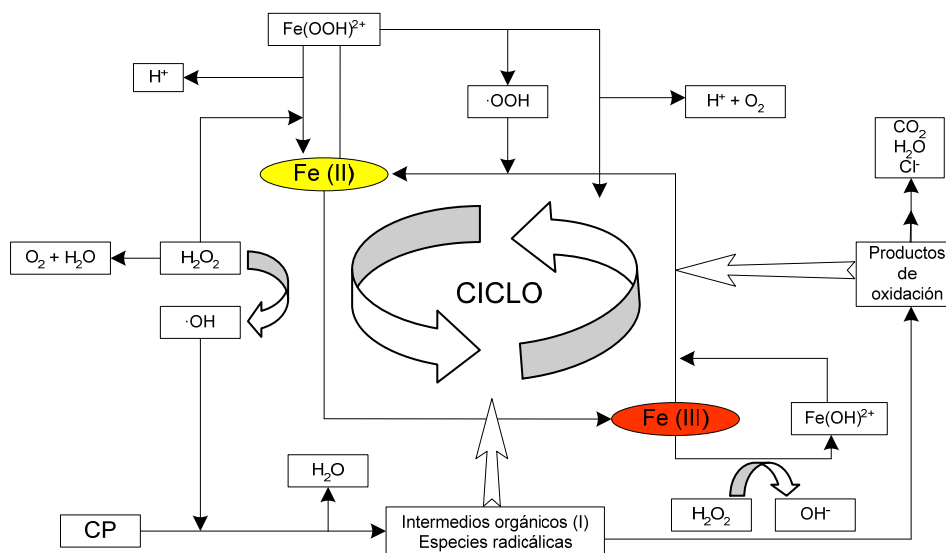


Figura 1.6. Mecanismo de degradación de clorofenoles mediante reactivo Fenton (Pera-Titus *et al.*, 2004).

El reactivo Fenton es uno de los POA's más efectivo en la degradación de clorofenoles, alcanzándose velocidades de degradación de estos compuestos considerablemente superiores a las obtenidas con otros oxidantes. Benítez *et al.*, (2000) llevaron a cabo una comparación entre diferentes POA's, calculando las constantes cinéticas de degradación de un monoclórofenol (4-CP), un diclorófenol (2,4-DCP), un triclorófenol (2,4,6-TCP) y un tetraclorófenol (2,3,4,6-TeCP), cuyos resultados se recogen en la Tabla 1.10. Como se puede observar, el reactivo Fenton mostró la mejor actividad en la oxidación del 4-CP, y fue superior también en diclorófenoles y triclorófenoles con respecto a las técnicas de UV, UV/ H_2O_2 y O_3/UV . Sin embargo, el aumento en el número de cloros de la molécula redujo su actividad en comparación con la ozonización a pH básico. Resultados similares fueron obtenidos por Al Momani *et al.*, (2004), quienes emplearon diferentes POA's para llevar a cabo la oxidación de 2,4-DCP. En la Tabla 1.11 se muestran las constantes de mineralización obtenidas, entre las que destaca de forma significativa el proceso Fenton.

Tabla 1.10. Constantes cinéticas obtenidas en la oxidación de clorofenoles mediante diferentes POA's (Benítez *et al.*, 2000).

Compuesto	Fenton	O ₃ (pH 9)	O ₃ /UV	UV	UV/H ₂ O ₂
$k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$					
4-CP	1.877	239	644	564	601
2,4-DCP	209	315	65	38	44
2,4,6-TCP	98	314	68	26	33
2,3,4,6-TeCP	9	415	71	21	29

Tabla 1.11. Constantes cinéticas aparentes basadas en la mineralización de COT del 2,4-DCP por diferentes POA's (Al Momani *et al.*, 2004).

Proceso	$10^{-3} \times k_{\text{COT}} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
UV	$0,37 \pm 0,04$
UV/H₂O₂	$0,12 \pm 0,08$
UV/Fe(III)	$0,15 \pm 0,02$
Fenton	$1,71 \pm 0,03$
Foto-Fenton	$0,18 \pm 0,02$

La facilidad de operación y la sencillez de la instalación que caracterizan el proceso Fenton hacen que sea, además, la alternativa más económica dentro del conjunto de los POA's (Esplugas *et al.*, 2002). Esplugas *et al.*, (2002) llevaron a cabo la oxidación de fenol con diferentes POA's concluyendo que el proceso Fenton, además de ser el más rápido, constituye el proceso más económico. La estimación económica de los POA's en la degradación de fenol obtenida por dichos autores se recoge en la Tabla 1.12, y se realizó para una reducción de la concentración inicial de fenol de un 90%. Similares resultados fueron obtenidos por Pérez *et al.*, (2002), quienes compararon la eficacia de diferentes POA's en la mineralización del efluente residual de una industria de blanqueo de papel (proceso Kraft), obteniendo que Fenton, Fenton-like y foto-Fenton alcanzaron tasas de mineralización significativamente superiores, además de constituir alternativas más económicas que el proceso de fotocatalisis con catalizadores de TiO₂. Más recientemente, Cañizares *et al.*, (2009) también demostraron en una comparación de costes entre Fenton y ozonización que la implantación del proceso Fenton para el tratamiento de 4-CP es significativamente más económica que la de ozonización, con un capital de inversión de 10.226 € frente a los 86.303 € necesarios para el proceso de ozonización.

Tabla 1.12. Estimación de los costes de los procesos de oxidación avanzada (Esplugas *et al.*, 2006).

Proceso	$t_{90\%}$ (h)	O ₃	UV	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	TiO ₂	Total
(€·m ⁻³)							
O ₃	0,52	2,88					2,88
UV	4,36		1.013				1.013
O ₃ /UV	0,73	3,99	169,6				173,6
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	0,55	3,04	127,8	0,18			131,0
O ₃ /H ₂ O ₂	1,08	5,98		0,18			6,16
TiO ₂ /UV	4,20		975,8			1,0	976,80
H ₂ O ₂ /UV	0,37		86,0	0,18			86,18
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,10			0,18	0,002		0,18

Aunque el reactivo Fenton es una técnica relativamente económica y altamente competitiva dentro del conjunto de los POA's, ha de tenerse en cuenta que el principal coste que conlleva su implementación es el empleo de peróxido de hidrógeno. Munter *et al.*, (2006) llevaron a cabo una estimación de los costes del proceso Fenton para el tratamiento de compuestos fenólicos, y más concretamente, el 2,4-dimetilfenol. De acuerdo con sus resultados (Figura 1.7), el peróxido de hidrógeno es, con mucho, el factor determinante del coste del proceso, constituyendo una contribución al mismo de más del 90%.

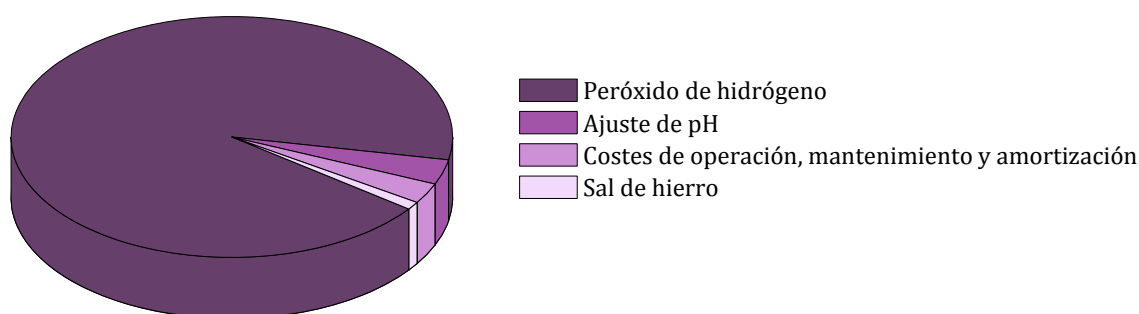


Figura 1.7. Distribución de costes en la aplicación del proceso Fenton (Munter *et al.*, 2006).

Teniendo en cuenta que el peróxido de hidrógeno es el factor clave en la economía del proceso Fenton, la investigación del proceso de cara a su aplicación industrial está enfocada a la reducción en el empleo de dicho reactivo. Sin embargo, en bibliografía no existen trabajos que estudien en profundidad cómo afecta la reducción de dicho parámetro en el tratamiento de los contaminantes, y

más concretamente, de los clorofenoles, presentes habitualmente en multitud de efluentes residuales industriales.

1.3.1.1. Problemática asociada al tratamiento de compuestos clorofenólicos mediante reactivo Fenton

Tradicionalmente, los estudios llevados a cabo en la oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton se han centrado en el impacto de los parámetros de operación, tales como la concentración de agua oxigenada y hierro, el pH, la temperatura o la presencia de secuestradores (Barbeni *et al.*, 1987; Huang *et al.*, 1993; Lipczynska-Kochani *et al.*, 1995; Tang y Huang, 1995; Tang y Huang, 1996a; Tang y Huang, 1996b; Basu y Wei, 1998; Kwon *et al.*, 1999; Basu y Wei, 2000; De Heredia *et al.*, 2001; Chamarro *et al.*, 2001; Kavitha y Palanivelu, 2003; Pera-Titus *et al.*, 2004; De *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2006; Hong *et al.*, 2008; Saritha *et al.*, 2009; Zimbron y Reardon, 2009). En general, en estos trabajos se utilizan altas relaciones molares de peróxido de hidrógeno respecto a la concentración de contaminante, necesarias para que tenga lugar la completa mineralización del compuesto. Sin embargo, estos ratios implican el empleo de altas cantidades de peróxido de hidrógeno en el caso de aguas muy contaminadas, lo que encarece sustancialmente el proceso.

Para conocer el efecto que supondría una disminución en la dosis de H_2O_2 empleada en el proceso resulta fundamental conocer el mecanismo de reacción de los radicales $\cdot OH$ en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton. El ataque de los radicales $\cdot OH$ a los clorofenoles durante este proceso ocurre a través de dos vías: hidroxilación sin decoloración e hidroxilación con decoloración, cuyos esquemas de reacción se muestran en la Figura 1.8 (Huang *et al.*, 1993). En este sentido, los primeros intermediarios producidos durante el tratamiento de clorofenoles mediante reactivo Fenton son clorobencenodiolos, con un mayor o menor grado de cloración en función del clorofenol de partida. Dentro de los clorobencenodiolos formados, los clorocatecoles alcanzan concentraciones significativamente superiores a las quinonas, las cuales suelen aparecer en baja proporción (Huang *et al.*, 1993; Kwon *et al.*, 1999). En la Tabla 1.13 se recogen los

productos detectados en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton por Sedlak y Anders (1991).

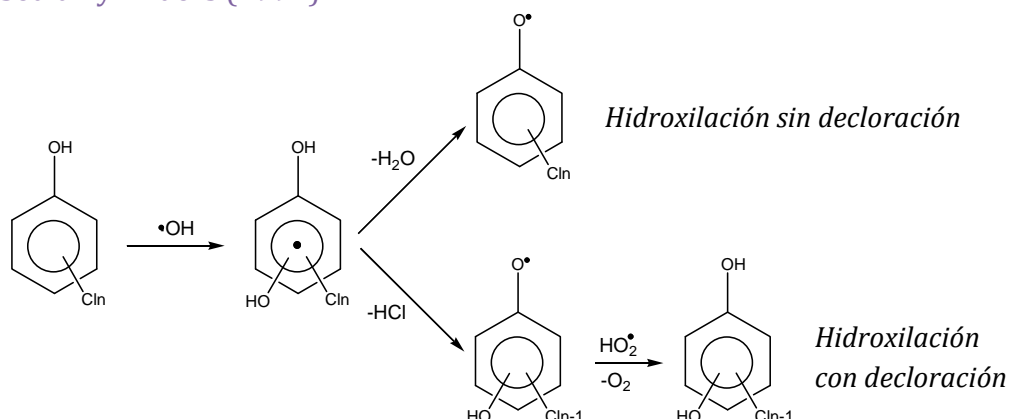


Figura 1.8. Mecanismo de ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton (Huang *et al.*, 1993).

Tabla 1.13. Productos detectados en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton en función de la posición relativa del radical $\cdot\text{OH}$ en el anillo aromático (Sedlak y Anders, 1991).

Clorofenol	orto-	para-	meta-
 2-clorofenol	 3-clorocatecol catecol	 clorobenzoquinona	No detectado
 3-clorofenol	 3-clorocatecol 4-clorocatecol	 clorobenzoquinona	No detectado
 4-clorofenol	 4-clorocatecol	 hidroquinona benzoquinona	 4-clororesorcinol

La degradación de clorofenoles mediante reactivo Fenton conduce finalmente a la ruptura del anillo aromático y a la consecuente formación de ácidos de cadena corta (Kavitha *et al.*, 2003; Hong *et al.*, 2008; Pera-Titus *et al.*, 2004; Zimbron *et al.*, 2009; Detomaso *et al.*, 2003). Dichos ácidos no son tóxicos y son fácilmente biodegradables (Zazo *et al.*, 2007), con lo que el efluente obtenido

podría ser, en función de la carga orgánica presente, tratado mediante un sistema de degradación biológica o directamente vertido. Sin embargo, durante la oxidación Fenton de clorofenoles suele tener lugar la formación de otros compuestos orgánicos clorados de elevado peso molecular, sobre todo, en los estadios iniciales del proceso (Kwon *et al.*, 1999; Detomaso *et al.*, 2003; Pérez-Moya *et al.*, 2007). La presencia de estos compuestos en el medio de reacción puede suponer una limitación de cara al vertido o tratamiento posterior de los efluentes procedentes del proceso Fenton, ya que se trata de especies que pueden presentar una elevada toxicidad.

El conocimiento de los intermedios de reacción resulta indispensable para la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de clorofenoles y para establecer la viabilidad del mismo en función de las condiciones de operación utilizadas. En este sentido, dado que el elevado precio del H_2O_2 determina el coste del tratamiento (Munter *et al.*, 2006), una alternativa evidente para abaratar el proceso es reducir la cantidad empleada de este reactivo. Sin embargo, pocos trabajos se han llevado a cabo empleando concentraciones subestequiométricas de peróxido de hidrógeno, por lo tanto, hay poco conocimiento de los intermedios que se producen en estas condiciones.

Kwon *et al.*, (1999) estudiaron la oxidación de 4-clorofenol con reactivo Fenton empleando las condiciones clásicas del mismo (temperatura ambiente, pH: 2-4, presión atmosférica). El análisis por GC/MS permitió identificar clorocatecol, benzoquinona y ácidos orgánicos de cadena corta como principales productos de reacción. Sin embargo, el carbono orgánico total medido (COT) indicó la formación de otros compuestos orgánicos durante la reacción, ya que tan sólo el 5% de este parámetro podía atribuirse a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta. Estos autores detectaron también la formación de un sólido oscuro constituido por un 40% de carbono, 2,7% de hidrógeno, 27% de oxígeno y 6,6% de hierro.

Detomaso *et al.*, (2003) estudiaron la influencia de la temperatura en la oxidación de 2,4-diclorofenol mediante reactivo Fenton, empleando hierro y cobre como catalizadores. Se compararon los intermedios obtenidos en la reacción llevada a cabo a 25 y a 70 °C, empleando en ambos ensayos las mismas

concentraciones de reactivo inicial, peróxido de hidrógeno, cobre y hierro ($[2,4\text{-DCP}]_0 = 2,3 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 16,64 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mM}$). La disminución de COT obtenida fue de un 20% y un 70% para las temperaturas de 25 °C y 75 °C, respectivamente. En el efluente de la reacción llevada a cabo a 25 °C se detectaron mediante GC/MS compuestos de elevado peso molecular, $321 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $337 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Poerschmann *et al.*, (2009) estudiaron los intermedios que se forman en la oxidación de 2-clorofenol. En este trabajo, se utilizaron las condiciones habituales para un proceso Fenton, es decir, pH 3 y temperatura ambiental, pero se emplearon altas concentraciones de 2-clorofenol ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y bajas cantidades de peróxido de hidrógeno, concretamente, una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{2-CP}]_0$ de 2,2. En estas condiciones, el grado de mineralización del efluente fue muy bajo, detectándose bajas concentraciones de ácido acético, oxálico y mucónico, que no permitían cerrar el balance de carbono. Los autores detectaron diversos bencenodiolos formados en la reacción, entre los cuales prevalece el clorocatecol. Asimismo, encontraron intermedios de altos pesos moleculares, como diclorodifeniléteres, diclorobifenilos y diclorodibenzofuranos, todos ellos dihidroxilados. También detectaron la presencia de un precipitado oscuro de naturaleza orgánica con elevado contenido en cloro, el cual podría tener propiedades mutagénicas y/o carcinogénicas.

En su estudio sobre los intermedios producidos durante la oxidación de fenol con reactivo Fenton, Poerschmann y Trommler (2009) observaron la formación de una amplia gama de compuestos de elevado peso molecular (difeniléteres, bifenilos, dibenzofuranos y dibenzodioxinas) trabajando en las condiciones clásicas del proceso, ($[\text{Fenol}]_0 = 53 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8,8 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,1 \text{ mM}$). También en este caso observaron la formación de un precipitado oscuro que contenía, en peso, un 47% de carbono, un 2,8% de hidrógeno y un 11% de hierro.

Estudios recientes comienzan a considerar la toxicidad como un parámetro que ha de tenerse en cuenta al estudiar los procesos de oxidación de clorofenoles. Concretamente, el estudio de Pérez-Moya *et al.*, (2007) se centró en la oxidación de 2-clorofenol empleando reactivo Fenton. Los productos obtenidos en el proceso

revelaron que la oxidación parcial del reactivo conducía a niveles de toxicidad similares a los del compuesto de partida, el 2-clorofenol. Por lo tanto, la eficacia del proceso en la degradación de los clorofenoles no puede evaluarse considerando simplemente la disminución de COT, ya que la reducción de este parámetro no garantiza que se estén obteniendo compuestos menos tóxicos o peligrosos que los de partida.

1.3.2. EMPLEO DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN EL PROCESO FENTON: FENTON HETEROGÉNEO

El empleo de catalizadores sólidos en el proceso Fenton, conocido como Fenton heterogéneo o proceso CWPO (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) permite superar algunas desventajas presentes en el proceso Fenton homogéneo. En primer lugar, no existe la necesidad de eliminar los lodos de hierro en el vertido final, ya que el metal se encuentra anclado en la superficie de un soporte sólido. Por consiguiente, y en segundo lugar, el catalizador se puede recuperar tras el proceso, lo que permite su reutilización, evitando la pérdida del mismo con la corriente tratada.

La aplicación de catalizadores sólidos se encuentra condicionada a que éstos presenten una actividad elevada que se mantenga a lo largo del tiempo de uso. Además, deben exhibir una buena estabilidad física, química y mecánica en las condiciones de operación ([Matatov-Meital y Sheintuch, 1998](#)).

Los catalizadores soportados suelen estar constituidos por un sólido poroso sobre el que se introduce la fase activa que promueve la descomposición del H_2O_2 en radicales hidroxilo, responsables de oxidar los compuestos orgánicos. En la bibliografía aparecen multitud de trabajos en los que se emplean catalizadores sólidos para la oxidación de compuestos fenólicos con H_2O_2 . La fase activa más utilizada es el hierro, aunque también destacan el cobre y el cobalto. Entre los soportes más empleados se encuentran el carbón activo, la sílice, las arcillas pilareadas, los tamices moleculares mesoporosos, las zeolitas y la alúmina. En ellos, el hierro puede ser introducido en superficie o bien, incorporado a su estructura.

1.3.2.1. Catalizadores basados en hierro metálico y óxidos de hierro

El empleo de hierro metálico u óxidos de hierro como catalizadores constituye una primera aproximación a la catálisis heterogénea en la oxidación con H_2O_2 . No obstante, aunque el catalizador se adiciona al medio de reacción en estado sólido, la reacción sólo tiene lugar cuando existen iones metálicos en disolución, actuando el sólido únicamente como una fuente continua de catalizador disuelto.

Lücking *et al.*, (1998) emplearon hierro metálico y H_2O_2 para la oxidación de 4-CP. En dicho estudio, concluyeron que la reacción estaba dominada por la lixiviación de hierro, teniendo lugar un proceso típico de Fenton homogéneo. Lu *et al.*, (2002) obtuvieron resultados similares al realizar la oxidación de 2-CP empleando H_2O_2 y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) como fuente de iones de hierro, a una temperatura de 30 °C y pH 3. En dichos ensayos se alcanzó la conversión completa de 2-CP, concluyendo que su degradación tiene lugar gracias a un mecanismo de disolución reductiva del hierro y las reacciones en cadena propias del proceso Fenton homogéneo. El diagrama de reacción propuesto por dichos autores se muestra en la Figura 1.9.

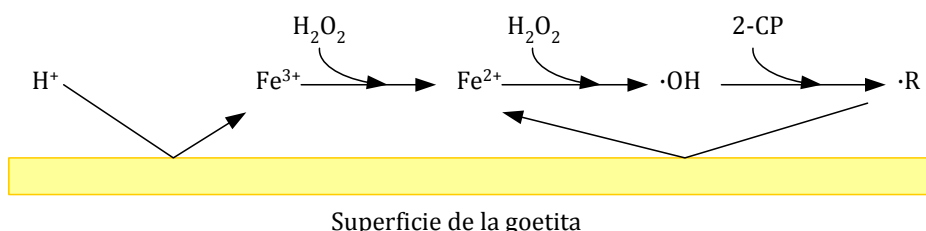


Figura 1.9. Esquema de la oxidación de 2-CP mediante H_2O_2 y goetita (Lu *et al.*, 2002).

Zhou *et al.*, (2008) demostraron que el pH tiene una gran influencia en el proceso de oxidación de 4-CP mediante un sistema compuesto por hierro metálico y H_2O_2 , no observándose degradación de 4-CP a un pH por encima de 5. Describieron cinéticamente el proceso que tiene lugar diferenciando dos etapas: la disolución de iones hierro en el medio de reacción y la degradación de 4-CP. La constante cinética de esta última etapa fue un orden de magnitud superior a la correspondiente a la disolución del hierro.

En trabajos recientes llevados a cabo empleando también goetita como catalizador en la oxidación de 2-CP con H_2O_2 (Ortiz de la Plata *et al.*, 2010a; Ortiz de la Plata *et al.*, 2010b), se ha destacado la importancia de los intermedios formados (clorobenzoquinona y clorohidroquinona) en el paso de iones de hierro a la disolución desde la superficie de la goetita. Estos autores concluyeron que, al igual que en el proceso Fenton homogéneo, las reacciones producidas son altamente dependientes de la temperatura, estableciendo un valor de 50 °C como el óptimo para esta reacción.

Aunque el empleo de hierro metálico es más económico que el uso de sales de hierro y no introduce en el sistema aniones propios de las sales de hierro comúnmente empleadas (sulfatos, cloruros, nitratos), no se trata ciertamente de un proceso de catálisis heterogénea, de modo que no se superan los principales inconvenientes que presenta el proceso homogéneo.

1.3.2.2. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo

Las propiedades texturales, resistencia química y reducido coste del carbón activo han propiciado que este material sea comúnmente utilizado como catalizador y soporte catalítico. El carbón activo es un sólido orgánico de elevada superficie específica cuya aplicación al proceso Fenton heterogéneo se basa fundamentalmente en el uso del mismo como soporte catalítico, ya que el carbón activo no cataliza de forma eficaz la oxidación de compuestos orgánicos. Además, ha de tenerse en cuenta que dicho material promueve la descomposición del H_2O_2 en H_2O y O_2 . Este hecho supone un inconveniente, ya que el O_2 no es un oxidante activo en las suaves condiciones de operación empleadas en oxidación avanzada, y una ventaja, al asegurarse la eliminación completa del agua oxigenada no consumida en el proceso antes de su vertido.

Lücking *et al.*, (1998) emplearon carbón activo en la oxidación de 4-CP con H_2O_2 . Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tanque agitado y en columna de lecho fijo, concluyendo que en las condiciones estudiadas (30 °C, presión atmosférica y 1,5 veces la cantidad estequiométrica de H_2O_2), el carbón activo apenas presentaba actividad catalítica, atribuyéndose la disminución de

4-CP en el efluente de reacción a procesos de adsorción. Sin embargo, Huang *et al.*, (2003) realizaron la oxidación de 4-CP con H_2O_2 y carbones activos sometidos a diferentes pretratamientos, aprovechando sus propiedades catalíticas. En este estudio demostraron que el carbón activo promovía la oxidación de 4-CP, aunque ésta era muy lenta debido al secuestro de radicales hidroxilo por la superficie del carbón activo. Más recientemente, se han realizado estudios empleando carbón activo como catalizador en la oxidación avanzada de diferentes compuestos orgánicos, concluyendo que los carbones activos de carácter básico son significativamente más activos (Santos *et al.*, 2009).

La escasa actividad del carbón activo en la oxidación avanzada de contaminantes orgánicos ha propiciado su empleo como soporte catalítico. En este sentido, en la literatura se pueden encontrar multitud de trabajos en los que se emplean catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo, con una gran gama de tratamientos de preparación de los mismos. De este modo, Huling *et al.*, (2000) emplearon el sistema Fe/carbón activo (Fe/CA) en la oxidación de 2-CP con H_2O_2 . En dicho estudio demostraron que la eliminación del contaminante tenía lugar por la adsorción del mismo sobre la superficie del carbón, con su posterior oxidación por los radicales hidroxilo procedentes de la descomposición catalítica del H_2O_2 con el hierro del catalizador.

Zazo *et al.*, (2006) utilizaron catalizadores de Fe/carbón activo (Fe/CA) para la oxidación de fenol con H_2O_2 . Los experimentos se realizaron en discontinuo operando a pH 3, 50 °C, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol, una concentración de catalizador de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . En estas condiciones, obtuvieron la completa eliminación de fenol y una reducción de COT superior al 80%. Los productos obtenidos fueron ácidos orgánicos de cadena corta, refractarios al proceso y no tóxicos. El catalizador sufrió una importante pérdida de actividad a las 20-25 horas de operación en los experimentos llevados a cabo en continuo. Dicha pérdida de actividad se atribuyó a la lixiviación de hierro del catalizador y a la deposición de polímeros orgánicos sobre el mismo. No obstante, su regeneración con una disolución de NaOH permitió una notable recuperación de la actividad catalítica, al desorber los compuestos fijados sobre su superficie.

Rey *et al.*, (2009) estudiaron la influencia del tipo de carbón activo utilizado como soporte catalítico en la oxidación de fenol con H_2O_2 , empleando para ello carbón activo de tres casas comerciales (Merck, Norit y Chemviron). También analizaron el efecto de la sal precursora de hierro empleada. Los experimentos se realizaron en discontinuo a una temperatura de 50 °C y pH 3, con una concentración de catalizador de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Los catalizadores preparados con la sal precursora de pentacarbonilo de hierro presentaron menor estabilidad que los preparados con nitrato de hierro. Por otra parte, se concluyó que la estructura porosa del carbón y su composición superficial afecta a la distribución de hierro en el catalizador. De este modo, los catalizadores con una distribución de hierro externa mostraron actividades significativamente inferiores debido a que dicha distribución promueve una descomposición más rápida del H_2O_2 hacia O_2 . El catalizador preparado con el carbón activo Norit como soporte catalítico e impregnado con nitrato de hierro es el que alcanzó el mayor grado de mineralización de fenol (60%), presentando además un comportamiento aceptable en cuanto a su estabilidad.

1.3.2.3. Catalizadores de hierro en arcillas pilareadas

Las arcillas son silicatos naturales de la familia de los filosilicatos. Se trata de materiales formados por unidades estructurales tetraédricas SiO_4 , que polimerizan formando dos láminas bidimensionales, en las que tres de los cuatro átomos de oxígeno presentes en los vértices de los tetraedros están compartidos.

Las arcillas se clasifican atendiendo al tipo de estructura que poseen, a la carga existente por celda unidad y a la existencia o no de una capa interlaminar de hidróxido. De este modo, se pueden agrupar en ocho familias, entre las que destacan las esmectitas, cuya estructura laminar es 2:1 (2 capas tetraédricas y una octaédrica) y cuya carga por celda unidad es $0,6 < x < 1,2$, habitualmente utilizadas para la síntesis de arcillas pilareadas. Este grupo de arcillas se puede dividir en dos subgrupos, saponitas, de estructura trioctaédrica, y montmorillonitas, de estructura dioctaédrica, siendo este segundo el más empleado. Dentro de las montmorillonitas se pueden distinguir, a su vez, dos especies, la bentonita

(nombre comercial de la montmorillonita) y la beidelita, cuya principal diferencia consiste en un mayor orden tridimensional.

Con el objetivo de mejorar las propiedades estructurales de las arcillas, aumento del volumen de poro y área superficial, éstas se someten al proceso de pilareado. Dicho proceso consiste en un intercambio iónico de los cationes existentes en la arcilla natural (Na^+ , Ca^{2+}) por polioxocaciones, generalmente de Al, Zr o Ti, que provocan un importante ensanchamiento del espacio interlaminar. Tras posterior calcinación, estos polioxocaciones se transforman en los óxidos correspondientes, que se fijan definitivamente entre las láminas de arcilla, conformando los pilares de la arcilla pilareada.

La actividad catalítica de las arcillas en el proceso Fenton mejora si se introducen metales en su estructura, como hierro o cobre, bien durante el proceso de pilareado (Barrault *et al.*, 2000) o posteriormente, por impregnación (Catrinescu *et al.*, 2003).

En bibliografía se pueden encontrar multitud de trabajos que han empleado distintas arcillas pilareadas en la obtención de catalizadores para la oxidación de contaminantes orgánicos con H_2O_2 , destacando fundamentalmente las bentonitas. En general, los resultados mostrados por estos catalizadores son prometedores debido a su alta estabilidad, sobre todo cuando la fase activa se encuentra formando parte de los pilares de la arcilla.

Barrault *et al.*, (2000) realizaron experimentos de oxidación de fenol con una arcilla pilareada con hierro a partir de bentonita, obteniendo conversiones muy superiores a las alcanzadas en la misma reacción llevada a cabo en fase homogénea. Por su parte, Guélou *et al.*, (2003) emplearon este mismo catalizador también para la oxidación de fenol, operando en lecho fijo, con 4 g de catalizador y con una concentración de H_2O_2 de 1,5 veces la cantidad estequiométrica, obteniendo una conversión de fenol del 80% y un 42% de eliminación de COT. Estos resultados mejoraron sensiblemente al emplear beidelita para la preparación de los catalizadores (Catrinescu *et al.*, 2003). Además, este catalizador permitió trabajar a intervalos de pH mayores, mostrando actividad incluso a pH neutro. En todos los casos, tanto catalizadores basados en bentonita como en beidelita, la pérdida de hierro por lixiviación fue despreciable.

Khankhasaeva *et al.*, (2008) llevaron a cabo la oxidación de 4-CP en condiciones suaves de operación (25-50 °C, presión atmosférica y pH 2,4) empleando arcillas pilareadas como catalizadores. Éstos fueron preparados a partir de montmorillonita, la cual se pilareó intercalando polioxocaciones de hierro y aluminio con dos ratios molares distintos: $\text{Fe/Al} = 1:1$ y $\text{Fe/Al} = 1:10$. Los catalizadores $\text{Fe/Al} (1:10)$ permitieron degradar el 4-CP en su totalidad, alcanzando una mineralización del efluente del 75%. Por su parte, los catalizadores $\text{Fe/Al} (1:1)$, a pesar de mostrar también una elevada actividad, fueron significativamente menos estables.

Más recientemente, Catrinescu *et al.*, (2011) han utilizado diferentes arcillas de la familia de las bentonitas para la preparación de catalizadores empleados en la oxidación de 4-CP con H_2O_2 . El uso de distintas arcillas dio lugar a la formación de especies de hierro diferentes en los catalizadores, lo que influyó en las propiedades estructurales, texturales y catalíticas del catalizador preparado. De este modo, se observaron diferencias significativas entre los catalizadores utilizados, no sólo en términos de actividad catalítica, sino también en estabilidad y lixiviación de la fase activa. El catalizador más eficiente fue el preparado a partir de montmorillonita.

1.3.2.4. Catalizadores de hierro soportado sobre sílice

La sílice (SiO_2) es una sustancia química muy abundante en la naturaleza y muy utilizada por la industria. Su elevada superficie específica, que se sitúa alrededor de los $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ha propiciado su utilización como soporte catalítico, empleándose fundamentalmente en reacciones de hidrogenación, oxidación selectiva e isomerización. No obstante, en bibliografía apenas existen trabajos que utilicen catalizadores soportados en SiO_2 para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales.

Los trabajos de Cuzzola *et al.*, (2002) y He *et al.*, (2003) se basaron en el empleo de catalizadores de Fe/SiO_2 para la oxidación con H_2O_2 de ácidos sulfónicos alquilbencénicos lineales y fenol, respectivamente, no alcanzando niveles de conversión significativos. Resultados similares fueron obtenidos por Bautista

(2008), en los que un catalizador de Fe/SiO₂ fue utilizado en la oxidación de compuestos orgánicos en aguas residuales de la industria cosmética. En los experimentos de oxidación, la conversión de COT fue prácticamente nula, permaneciendo la concentración de H₂O₂ constante a lo largo del proceso. Tampoco se observó disminución de COT en los experimentos de adsorción.

La impregnación de hierro en sílice no ha dado lugar a catalizadores activos en la oxidación de contaminantes orgánicos con H₂O₂, con lo que la tendencia en este campo apunta a la preparación de óxidos mixtos y composites. En este sentido, Hanna *et al.*, (2008) prepararon diferentes óxidos mixtos Fe₂O₃-SiO₂ para la oxidación de rojo de metilo, obteniendo una buena actividad catalítica, además de estabilidad estructural. Huang *et al.*, (2008, 2009) sintetizaron diferentes catalizadores de óxido de hierro en una matriz de sílice que dieron buenos resultados en la oxidación de fenol y de un colorante, respectivamente.

1.3.2.5. Catalizadores basados en zeolitas con hierro

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran importancia en la industria química por sus múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Su fórmula general es M_{x/n}(AlO₂)_x(SiO₂)_ymH₂O, donde x, y, n, m son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y M representa a un catión metálico de valencia n. Se clasifican en función de su relación Si/Al. Normalmente, cuanto mayor es esta relación, mayor es la estabilidad térmica de la zeolita.

Entre las zeolitas más utilizadas en el tratamiento de aguas, destaca la ZSM-5. Dicha zeolita tiene una relación Si/Al superior a 15 y presenta un tamaño intermedio de poro (0,5 nm).

Fajerwerg *et al.*, (2000) emplearon un catalizador Fe/ZSM-5 en la oxidación de fenol con H₂O₂. En dicho estudio demostraron que era necesario el empleo de 1,5 veces la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y 90 °C para obtener la completa eliminación del fenol y los intermedios aromáticos hasta ácidos orgánicos de cadena corta ([COT]₀ = 5g·L⁻¹; [Fe/ZSM-5] = 470 mg·L⁻¹; pH = 5). Resultados similares fueron obtenidos por Centi *et al.*, (2000) en la oxidación de ácido

propiónico con H_2O_2 con un catalizador similar. En este estudio, concluyeron que el catalizador también promovía la descomposición de H_2O_2 a H_2O y O_2 , basándose en que la misma conversión de ácido propiónico en fase homogénea y heterogénea conducía a conversiones de H_2O_2 superiores en fase heterogénea. Se determinó que la lixiviación de hierro estaba relacionada con la temperatura y la cantidad de H_2O_2 utilizada.

Doocey *et al.*, (2004) emplearon zeolitas Beta y 4A para el tratamiento de 2,4-DCP, adsorbiendo selectivamente dicho compuesto sobre las zeolitas impregnadas con hierro. Después, los catalizadores fueron regenerados mediante la adición de H_2O_2 (proceso Fenton), que condujo a la eliminación del 2,4-DCP. Ambas zeolitas mostraron una elevada estabilidad, no apreciándose una lixiviación significativa de hierro en las mismas.

1.3.2.6. Catalizadores de hierro soportado sobre tamices moleculares mesoporosos

Los tamices moleculares mesoporosos o materiales cristalinos mesoporosos (MCM) presentan una serie de propiedades que los hacen apropiados para su uso como soporte catalítico. Su porosidad uniforme, con un diámetro de poro entre 2 y 50 nm, permite un fácil acceso de las moléculas reactantes hasta los centros activos. Dentro de la gran variedad de tamices moleculares existentes destacan en su empleo como soportes catalíticos para el tratamiento de contaminantes orgánicos mediante oxidación avanzada, los tamices moleculares MCM-41 y SBA-15.

Crowther y Larachi (2003) emplearon el tamiz molecular MCM-41 impregnado con hierro para la oxidación de fenol, alcanzando su eliminación completa y una reducción de COT del 85% en condiciones suaves de operación. No obstante, el catalizador presentó una importante lixiviación de hierro, con su consecuente desactivación. El mismo catalizador fue empleado por Chaliha y Bhattacharayya (2008b) para la oxidación de 2,4,6-TCP, el cual mostró buenos resultados de actividad catalítica, logrando la eliminación total del compuesto,

incluso con dosis de H_2O_2 significativamente inferiores a la cantidad estequiométrica y pH de 5,5.

Martínez *et al.*, (2007) sintetizaron un catalizador de hierro soportado sobre el tamiz molecular SBA-15, obteniendo muy buenos resultados de actividad catalítica y de estabilidad en la oxidación avanzada de fenol. En las condiciones más favorables, con temperaturas superiores a 80 °C, se alcanzó la completa eliminación de fenol, y una mineralización del efluente superior al 60%. Más recientemente, Shukla *et al.*, (2010) emplearon un catalizador de características similares en la oxidación avanzada de 2,4-DCP con H_2O_2 . Aunque el catalizador mostró una baja capacidad de adsorción del clorofenol, fue activo en las reacciones de oxidación, las cuales dependieron de la carga de hierro, la concentración de H_2O_2 , la concentración de 2,4-DCP y el pH. El catalizador permitió alcanzar la completa eliminación del 2,4-DCP y una conversión del COT del 60% cuando se emplearon concentraciones de H_2O_2 muy superiores a la cantidad estequiométrica ($[\text{2,4-DCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,05 g de $[\text{Fe/SBA-15 (10\% w/w)}] = 0,05 \text{ g}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.3.2.7. Catalizadores de hierro soportado sobre alúmina

La alúmina (Al_2O_3) es un material muy utilizado en ingeniería, debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y a su coste relativamente bajo. En aplicaciones catalíticas, la alúmina es comúnmente utilizada como soporte. Se trata de un material anfótero que presenta diferentes estructuras cristalinas, entre las que se encuentran la α , β o γ - Al_2O_3 . Su superficie específica varía entre $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (α - Al_2O_3) y $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (γ - Al_2O_3), y el volumen de poros entre 0,1 y $1,8 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

Los primeros trabajos en los que se emplearon catalizadores de Fe y Cu soportados en Al_2O_3 para la oxidación avanzada de contaminantes orgánicos fueron los realizados por Al Hayek *et al.*, (1985) y Al Hayek y Doré (1990). En dichos estudios, llevaron a cabo la oxidación de fenol en condiciones suaves de operación (20 °C, presión atmosférica y pH 6). No obstante, detectaron una gran lixiviación de fase activa en los catalizadores. Dicha situación sólo mejoró al

emplear catalizadores lavados previamente, pero en este caso, la actividad del catalizador disminuyó significativamente.

Por el contrario, *Bautista et al., (2010)* emplearon catalizadores de hierro soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la oxidación de aguas de la industria cosmética con H_2O_2 obteniendo buenos resultados de degradabilidad. En este trabajo, analizaron la influencia del porcentaje de hierro, así como la temperatura de calcinación de los catalizadores, estableciendo como óptimo el catalizador preparado con un 4% de hierro y calcinado a una temperatura de 300 °C. El bajo contenido en hierro dio lugar a una mejor dispersión y a una distribución homogénea de la fase activa. Por su parte, a la temperatura de calcinación de 300 °C se detectó una mayor proporción de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de diámetro comprendido entre 5 y 7,5 nm, lo que proporcionó una mayor actividad catalítica. Más recientemente, *Bautista et al., (2011)* emplearon este catalizador para la oxidación de fenol estableciendo las condiciones óptimas de reacción en 50 °C y pH 3. El catalizador mostró una elevada estabilidad, permaneciendo su actividad constante en ensayos de 100 horas de duración.

1.4. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

La hidrodecloración catalítica de compuestos organoclorados es un método sencillo, seguro y relativamente económico para la eliminación de estos contaminantes en fase líquida. También se ha denominado hidrogenólisis catalítica por la ruptura del enlace C-Cl o hidrodehalogenación catalítica por la sustitución de un halógeno por el hidrógeno. En la hidrodecloración catalítica, el compuesto organoclorado reacciona con el hidrógeno para formar su homólogo orgánico, que es menos tóxico que el compuesto de partida, y cloruro de hidrógeno, fácilmente neutralizable. Aunque las reacciones de hidrodecloración son exotérmicas, no ocurren en ausencia de catalizador salvo condiciones drásticas de operación, debido a que la molécula de hidrógeno es muy estable y necesita de un catalizador que la quimiadsorba (*Xia et al., 2004; Aramendía et al., 2001; Schüth y Reinhard, 1998*). La ecuación típica de una reacción de hidrodecloración catalítica es la siguiente:



Esta tecnología presenta las siguientes ventajas frente a otras técnicas utilizadas para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos organoclorados:

- Las instalaciones son bastante sencillas, lo que permite la construcción de pequeñas unidades de tratamiento cercanas a los lugares de producción de los residuos organoclorados, es decir, el tratamiento de los contaminantes *in situ* (Calvo *et al.*, 2004; Padilla *et al.*, 2005).
- Es efectiva para hidrodclorar una amplia variedad de compuestos organoclorados presentes en cualquier matriz: acuosa, orgánica o gaseosa (Ukisu y Miyadera, 2004).
- Es respetuosa con el medio ambiente, permitiendo trabajar en condiciones de presión y temperatura suaves.
- No da lugar a la formación de compuestos clorados más tóxicos y peligrosos, permitiendo una reducción progresiva de la ecotoxicidad en el efluente (Ordóñez *et al.*, 2001).
- Entre los productos de reacción se encuentran los hidrocarburos directamente reutilizables, ya que se pueden aprovechar para la generación de energía por combustión o como materia prima para la síntesis de otros compuestos (Martino, 1999; Ordóñez, 2000).
- Las suaves condiciones de operación empleadas en los procesos de hidrodcloración hacen que esta tecnología sea más económica y competitiva que otros métodos de degradación aplicados actualmente.

Entre los principales inconvenientes de la hidrodcloración catalítica destacan el empleo de hidrógeno como agente reductor, lo que exige tomar medidas de seguridad especiales, y la desactivación de los catalizadores, lo que aumenta significativamente el coste del proceso (Padilla *et al.*, 2005). Dicha desactivación está relacionada con el HCl producido durante la reacción, ya que éste puede clorar los sitios metálicos activos y transformarlos en cloruros estables en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos disponibles para la conversión del organoclorado (Ardila y Montes, 2007). Además, el medio corrosivo producido por el ácido clorhídrico puede degradar el catalizador (tanto el metal

como el soporte), dependiendo especialmente de las propiedades ácido-base del soporte (Aramendía *et al.*, 2002).

1.4.1. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROFENOLES

El empleo de la hidrodecloración catalítica para el tratamiento de compuestos organoclorados en fase acuosa es relativamente reciente y su estudio se ha incrementado significativamente en los últimos años.

Aunque las condiciones de operación fundamentalmente empleadas en los trabajos de hidrodecloración catalítica de clorofenoles han sido temperatura ambiente y presión atmosférica, en bibliografía aparecen trabajos centrados en el estudio de la influencia de dichas variables en el proceso. De este modo, se ha demostrado que un aumento en la temperatura de reacción conduce a mayores velocidades de conversión de clorofenol, influyendo también en la selectividad hacia los distintos productos de reacción, ya que se ve incrementada la concentración de los compuestos más hidrogenados (Calvo *et al.*, 2004; Bovkun *et al.*, 2005). No obstante, temperaturas elevadas no han conducido a mejoras sustanciales en la actividad de degradación del clorofenol, con lo que se suele trabajar en condiciones cercanas a las ambientales (Calvo *et al.*, 2006). En cuanto a la presión, se pueden encontrar diversos trabajos en bibliografía en los que se evidencia un aumento en la velocidad de reacción con el incremento de la presión de H₂ (Murena y Gioia, 2004; Vaidya y Mahajani, 2004). No obstante, trabajos recientes han demostrado que el aumento en dicha velocidad no es significativo, y que incluso, el aumento de la presión puede conducir a un descenso de la actividad catalítica debido a la formación de burbujas de gas sobre el catalizador, lo que modificaría el número de centros activos que intervienen en la reacción, siendo por tanto preferible llevar a cabo la hidrodecloración catalítica en condiciones suaves de presión (Calvo *et al.*, 2008; Díaz, 2009).

El efecto de adición de una base (NH₄OH, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃) al medio de reacción también ha sido objeto de estudio en la hidrodecloración catalítica de clorofenoles (Hoke *et al.*, 1992; Felis *et al.*, 1999; Vaidya *et al.*, 2004; Zinoviyev *et al.*, 2004; Bovkun *et al.*, 2005; Keane, 2005; Padilla *et al.*, 2005; Yuan y

Keane, 2007; Xia *et al.*, 2009a). Con ella se pretende evitar el envenenamiento del catalizador por el HCl, permitiendo una mayor actividad y estabilidad del mismo. Además, el empleo de un pH elevado provoca que los clorofenoles se encuentren disociados en forma de clorofenolato, especie más reactiva a la hidrodecloración (Felis *et al.*, 1999). No obstante, un aumento excesivo del pH disminuye la actividad debido a la repulsión electrostática de los aniones clorofenolato y la carga negativa de la superficie del catalizador. De este modo, el intervalo de pH más adecuado para llevar a cabo la hidrodecloración catalítica de clorofenoles se encuentra comprendido entre 7 y 8 para catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ y mayor que 9 para catalizadores soportados en carbón activo (Yuan y Keane, 2004; Yuan y Keane, 2007).

En cuanto a los equipos empleados en la bibliografía para el tratamiento de clorofenoles mediante hidrodecloración catalítica, cabe ser destacado el reactor discontinuo agitado, en diversas variedades y con tamaños comprendidos entre 50 mL y 2 L en la mayoría de los casos. Con el objetivo de evitar limitaciones difusionales, tanto externas como internas, el sistema trabaja en continua agitación, ya sea por una turbina o palanca de agitación o por un agitador magnético. Por su parte, el catalizador suele ser introducido al reactor como un sólido finamente dividido, aunque también se puede introducir en forma granular o de *pellets* (Díaz *et al.*, 2008).

La velocidad de agitación ha sido objeto de estudio en bibliografía, ya que en una reacción trifásica, una mezcla adecuada evita la existencia de limitaciones en el transporte de los reactivos, favoreciendo el contacto entre la interfase gas-líquido y sólido-líquido. Keane (2005) demostró que un aumento en la velocidad de agitación, desde 100 a 750 rpm en un reactor tipo tanque agitado, suponía un incremento en la velocidad de conversión del 3-CP. No obstante, velocidades superiores no dieron lugar a una mejora del proceso, pudiendo incluso verse perjudicado debido a la formación de vórtices y al desgaste de las partículas del catalizador. Resultados similares fueron obtenidos por Díaz (2009), quien determinó 600 rpm como velocidad óptima para llevar a cabo la hidrodecloración catalítica de 4-CP en un reactor tipo cesta empleando una turbina Ruston de seis hojas.

Los reactores de lecho fijo también han sido muy utilizados en el tratamiento de clorofenoles mediante hidrodecloración catalítica, existiendo distintas configuraciones para la alimentación del H_2 y su disolución a través del catalizador. En este sentido, se puede saturar la disolución con hidrógeno antes de ser bombeada a través del reactor en un recipiente a presión (Lowry y Reinhard, 2000), o bien, en una columna en la que se encuentra un tubo de silicona con H_2 a presión (Schüth *et al.*, 2000). Otra configuración es la de tipo goteo, donde H_2 y disolución acuosa se alimentan conjuntamente al reactor de lecho fijo en paralelo o en contracorriente (Calvo *et al.*, 2004).

Otra morfología de reactor empleada en la hidrodecloración de compuestos clorofenólicos es la constituida por reactores de membrana (Bengtson *et al.*, 2002; Volkov *et al.*, 2011). Este diseño de reactor permite realizar simultáneamente una reacción y una separación de los productos formados. Ello aumenta el rendimiento de la reacción, ya que el efluente fluye a través de la membrana, eliminando selectivamente las especies intermedias formadas, evitando la posibilidad de que dichos compuestos envenenen o desactiven el catalizador. Además, este sistema promueve la existencia de una interfase controlada entre los reactantes.

Aunque el análisis de la influencia de la temperatura, la presión y la adición de base, así como el efecto de la morfología del reactor, han sido estudiados en la bibliografía; la mayoría de los trabajos de hidrodecloración catalítica de clorofenoles se basan en el estudio de la conversión de clorofenol en función del tipo de catalizador empleado. Asimismo, se da gran importancia al estudio de los intermedios producidos en el proceso, así como los esquemas de reacción del mismo.

En el proceso de hidrodecloración catalítica de clorofenoles se pueden distinguir dos reacciones: hidrodecloración e hidrogenación. La hidrodecloración propiamente dicha ocurre de forma rápida, y está seguida de una etapa de hidrogenación de los intermedios formados. De este modo, el clorofenol de partida se hidrodeclora para dar lugar a fenol, que a su vez, se hidrogena dando lugar a 1-ciclohexenol, el cual se tautomeriza rápidamente a ciclohexanona. Finalmente, ésta puede seguir hidrogenándose para formar ciclohexanol. En condiciones

severas de operación, éste se hidrogena para dar lugar a ciclohexeno, que continúa hidrogenándose produciendo finalmente ciclohexano (Bovkun *et al.*, 2005).

Aunque existe un consenso general en la bibliografía acerca de las rutas de degradación de clorofenoles mediante hidrodecloración catalítica, existen ciertas divergencias. En primer lugar, mientras que algunos autores sostienen que la transformación de un policlorofenol a fenol puede realizarse directamente (Shin y Keane, 1999; Yuan y Keane, 2003a; Wei *et al.*, 2006; Gómez-Quero *et al.*, 2008); otros autores defienden que el paso de policlorofenol a fenol tiene lugar mediante una hidrodecloración sucesiva de la molécula, eliminándose los átomos de cloro uno a uno (Zhang *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2010). Por otra parte, en la reacción de hidrogenación posterior del fenol producido, la mayoría de los trabajos encontrados coinciden en que el fenol se hidrogena para dar lugar a ciclohexanona y ésta, a su vez, se hidrogena para producir ciclohexanol (Bovkun *et al.*, 2005; Witonska *et al.*, 2010). En la Tabla 1.14 se recogen, a modo de ejemplo, esquemas de reacción propuestos para el proceso de hidrodecloración de TCPs, DCPs y MCPs.

Tabla 1.14. Esquemas de reacción de hidrodecloración catalítica de clorofenoles.

Clorofenol	Esquema de reacción	Referencia
Esquema general del proceso	$\text{Cl}_n\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + (3+n)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ <p style="text-align: center;">$(n=1-5)$</p>	Hoke <i>et al.</i> , 1992; Felis <i>et al.</i> , 1999
2,4,6-TCP		Ko <i>et al.</i> , 2007 Zhou <i>et al.</i> , 2010
2,4-DCP		Keane <i>et al.</i> , 2003; Wei <i>et al.</i> , 2006; Witkonska <i>et al.</i> , 2010 Zhang <i>et al.</i> , 2010; Zhou <i>et al.</i> , 2010
MCPs e hidrogenación de fenol	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{2\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{10} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}$	Bovkun <i>et al.</i> , 2005

A pesar de la importancia del parámetro de la ecotoxicidad para evaluar la validez y efectividad de un proceso de tratamiento de eliminación de compuestos altamente tóxicos, como son los clorofenoles; los estudios de toxicidad en el proceso de hidrodecloración catalítica no son abundantes en la literatura. Si bien, recientemente se han publicado algunos trabajos que abordan el análisis de dicho parámetro (Calvo *et al.*, 2004; Gómez-Quero *et al.*, 2008; Díaz, 2009). De este modo, Calvo *et al.* (2004), empleando el ensayo de ecotoxicidad Microtox, pusieron de manifiesto que la ecotoxicidad de los productos obtenidos en la hidrodecloración catalítica de 4-CP con catalizadores de Pd/CA fue significativamente inferior a la del compuesto de partida, reduciéndose la ecotoxicidad del efluente en un 90%. En esta línea, Gómez-Quero *et al.*, (2008) emplearon el ensayo de ecotoxicidad basado en el crustáceo *Daphnia magna*, para evaluar la disminución de ecotoxicidad en el proceso de hidrodecloración catalítica de 2,4-DCP, obteniendo valores de reducción de toxicidad en el efluente superiores al 80%.

La ecotoxicidad del efluente obtenido en las reacciones de hidrodecloración de clorofenoles también puede utilizarse como un valor global que permite comparar la eficacia de diferentes catalizadores en el proceso. En este sentido, Díaz (2009) estudió la toxicidad de los efluentes obtenidos en la hidrodecloración catalítica de 4-CP mediante diferentes catalizadores (Pd/Al₂O₃; Rh/Al₂O₃; Pd/CA; Rh/CA) a través del ensayo Microtox. Debido a la elevada conversión de 4-CP alcanzada con todos los catalizadores, los valores de ecotoxicidad del efluente de reacción fueron significativamente inferiores a los del compuesto inicial, siendo en todo caso, inferiores al límite marcado por la legislación. No obstante, el catalizador de Rh/Al₂O₃ condujo a un efluente de ecotoxicidad significativamente inferior, debido a la mayor proporción de ciclohexanol obtenida en la reacción.

La Tabla 1.15 recoge los valores de ecotoxicidad obtenidos por diversos autores en el ensayo estandarizado Microtox de los clorofenoles objeto de la presente Tesis Doctoral. Asimismo, se muestran los valores de ecotoxicidad correspondientes a los productos obtenidos habitualmente en el proceso de hidrodecloración catalítica de clorofenoles. Como se puede observar, la ecotoxicidad de los productos finales de reacción es significativamente inferior a la de los clorofenoles, destacando como producto menos tóxico el ciclohexanol. Asimismo, en general, la ecotoxicidad también disminuye al disminuir el número

de cloros de la molécula, con lo que la hidrodecloración catalítica de clorofenoles permite reducir de forma progresiva la ecotoxicidad del efluente, evitando incrementos en la misma.

Tabla 1.15. Ecotoxicidad de clorofenoles mediante el ensayo estandarizado Microtox.

Clorofenol	EC ₅₀ (mg·L ⁻¹)	Referencias
2-CP	22,3	Curtis <i>et al.</i> , 1982
	33,8	Ribo y Kaiser, 1983
	21,3	Speece, 1987
	33,8	Bazin <i>et al.</i> , 1987
	28,8	Ribo y Rogers, 1990
3-CP	14,1	Ribo y Kaiser, 1983
	6,9	Speece, 1987
4-CP	8,3	Ribo y Kaiser, 1983
	1,1	Speece <i>et al.</i> , 1987
	1,9	Calvo <i>et al.</i> , 2004
2,4-DCP	5,5	Curtis <i>et al.</i> , 1982
	3,7	Ribo y Kaiser, 1983
	1,2	Kaiser <i>et al.</i> , 1987
	2,3	Speece, 1987
	6,1	Bazin <i>et al.</i> , 1987
	5,0	Somasundaram <i>et al.</i> , 1990
2,6-DCP	13,2	Ribo y Kaiser, 1983
	30,4	Speece, 1987
3,5-DCP	2,9	Dutka y Kwan, 1981
	2,8	Ribo y Kaiser, 1983
	2,8	Reteuna <i>et al.</i> , 1986
	8,2	Speece, 1987
	3,9	Elnabarawy <i>et al.</i> , 1988
2,4,5-TCP	1,8	Sumasundaram <i>et al.</i> , 1990
2,4,6-TCP	7,7	Ribo y Kaiser, 1983
	12,2	Speece, 1987
	7,2	Ribo y Rogers, 1990
Fenol	24,8	Lebsack <i>et al.</i> , 1981
	22,1	Qureshi <i>et al.</i> , 1982
	35,8	Ribo y Kaiser, 1983
	30,5	Beaubien <i>et al.</i> , 1986
	25,9	Speece, 1987
	31,9	Ribo y Rogers, 1990
	15,9	Díaz, 2009
Ciclohexanona	18,7	Kaiser y Palabrica, 1991
Ciclohexanol	115	Kaiser y Palabrica, 1991

1.4.2. CATALIZADORES

La hidrodecloración catalítica de compuestos organoclorados, y más concretamente clorofenólicos, suele llevarse a cabo mediante el empleo de catalizadores sólidos. Dichos catalizadores son sistemas constituidos por soportes de diferente naturaleza sobre los que se deposita una fase activa. En su síntesis se utilizan soportes que cumplan una serie de características físico-químicas, como son, inercia química, estabilidad en condiciones de reacción, forma física adecuada a la estructura del reactor, alta superficie, porosidad y la naturaleza química necesaria para facilitar una elevada dispersión de la fase activa, lo que permite obtener una gran superficie activa por unidad de masa de catalizador (Talukdar *et al.*, 1993; Rodríguez-Reinoso, 1998; Gómez-Quero *et al.*, 2008). En este sentido, la alúmina y el carbón activado se encuentran entre los soportes más empleados (Del Ángel y Benitez, 2001; Calvo *et al.*, 2004; Calvo *et al.*, 2005; Calvo *et al.*, 2006; Concibido *et al.*, 2005; Concibido *et al.*, 2007; Kopinke *et al.*, 2003; Kopinke *et al.*, 2004; Kovenklioglu *et al.*, 1992; Lowry y Reinhard, 1999; Lowry y Reinhard, 2000; Mackenzie *et al.*, 2006; McNab y Ruiz, 1998; McNab *et al.*, 2000; Murena y Gioia, 2004; Perrone *et al.*, 1998; Roy *et al.*, 2004; Schreier y Reinhard, 1995; Schüth y Reinhard, 1998; Shindler *et al.*, 2001; Da-Silva *et al.*, 2007; Xia *et al.*, 2004; Yuan y Keane, 2003a; Keane y Yuan, 2003; Yuan y Keane, 2003b; Yuan y Keane, 2004a; Díaz *et al.*, 2008; Díaz *et al.*, 2009; Díaz *et al.*, 2011). Entre estos dos soportes, destaca la alúmina, cuyas ventajas residen en su fuerza mecánica, su elevada porosidad y su capacidad de estabilizar los metales nobles debido a su carácter anfótero. No obstante, algunos autores afirman que este material es muy sensible al envenenamiento por el HCl producido durante las reacciones (Golubina *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2005; López *et al.*, 2006).

El efecto del soporte utilizado, carbón activo o alúmina, en la hidrodecloración de clorofenoles ha sido objeto de estudio en la bibliografía. Aunque se ha reportado que no existen diferencias significativas en su actividad (Yuan y Keane, 2003), sí se ha observado una importante influencia del soporte en la estabilidad de dichos catalizadores. Yuan y Keane (2004a) llevaron a cabo la hidrodecloración catalítica de 2,4-DCP empleando catalizadores de paladio soportados en carbón activo y alúmina. Concluyeron que la superficie de la alúmina presenta fuertes interacciones con el metal, lo que provoca una

distribución homogénea de las partículas de paladio (<6 nm) en el mismo. Por el contrario, el carbón activo se caracteriza por presentar interacciones débiles entre la superficie del soporte y el metal, lo cual conduce a una amplia gama de tamaños de partícula de paladio y una superficie con menor densidad de carga en una solución ácida. En este sentido, el catalizador de Pd/Al₂O₃ fue menos susceptible a la desactivación y pudo ser reutilizado obteniendo rendimientos comparables con su actividad inicial. Por su parte, la reutilización del catalizador de Pd/CA estuvo acompañada de una apreciable pérdida de actividad que se relacionó con la marcada disminución (hasta 60%) del área total superficial (debido al bloqueo de los poros) y del contenido en Pd, debido a su lixiviación provocada por el HCl. En otros trabajos se han obtenido resultados similares de pérdida de actividad de catalizadores soportados en carbón activo frente a alúmina, atribuyéndose fundamentalmente dicha pérdida de actividad a la significativa disminución del área superficial, atribuida al bloqueo de micro- y mesoporos (Ordóñez *et al.*, 2003; Yuan y Keane, 2003; Amorim *et al.*, 2011).

La fase activa es otra de las variables que presentan más influencia en la actividad del catalizador. Generalmente, suelen emplearse metales preciosos, como paladio, platino, rodio o rutenio. La mayoría de los estudios coinciden en que la actividad de los metales del grupo VIIIB en la hidrodechloración en fase líquida de compuestos organoclorados sigue el orden: Pd >> Pt > Rh > Ru, considerándose el Pd como el metal más activo y selectivo hacia el hidrógeno y los compuestos organoclorados (Schüth *et al.*, 1998; Chang y Thornton *et al.*, 2000; Ukisu *et al.*, 2000; López *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2005). Ello se debe a que la fuerza de los enlaces entre la superficie metálica y el hidrógeno son relativamente altas, principalmente por la presencia de orbitales *d* vacíos. Además, el paladio tiene una alta capacidad de adsorber compuestos organoclorados; no obstante, los enlaces entre el cloro y las especies de Pd no son demasiado fuertes. El orden de afinidad de los metales preciosos por el cloruro es Ru >> Rh >> Pt > Pd. Como consecuencia, el Pd presenta cierta resistencia al HCl producido, en comparación con los otros metales utilizados (Ardila y Montes, 2007). En la Figura 1.10 se recoge un esquema del proceso de hidrodechloración catalítica de clorofenol.

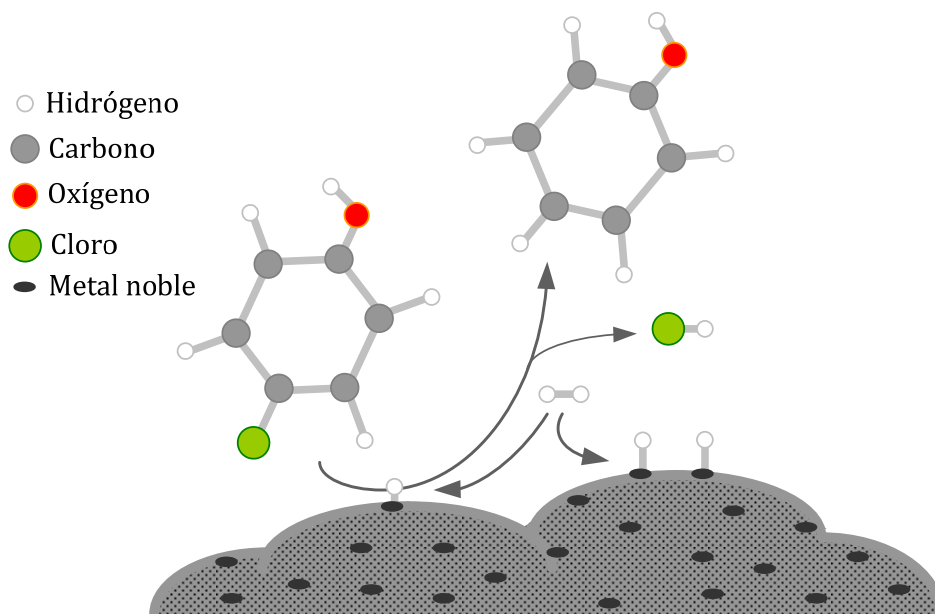


Figura 1.10. Esquema del proceso de hidrodecloración catalítica.

Díaz *et al.*, (2008) evaluaron la influencia de la fase activa en la hidrodecloración de 4-CP empleando catalizadores comerciales de paladio, platino y rodio soportados en alúmina. Los tres catalizadores resultaron activos en la reacción en condiciones suaves de operación, mostrando el catalizador de Pt/Al₂O₃ una actividad significativamente inferior. La estabilidad química y mecánica de los catalizadores fue adecuada, no observándose cambios significativos en el área superficial de los mismos y no detectándose signos de lixiviación de la fase activa. De acuerdo con el estudio cinético realizado, el catalizador de Pd es selectivo a fenol y ciclohexanona, mientras que el catalizador de Pt muestra mayor selectividad a ciclohexanona. Por su parte, el catalizador de Rh presenta una elevada selectividad a ciclohexanona y ciclohexanol, producto de menor toxicidad entre los detectados. Por tanto, los catalizadores más adecuados para la hidrodecloración de 4-CP fueron los basados en Pd o Rh, destacándose en este último su mayor selectividad al producto menos tóxico de la reacción.

En los últimos años, está aumentando el interés por el empleo de catalizadores bimetálicos en el proceso de hidrodecloración catalítica. Estos catalizadores permiten mejorar de forma significativa la actividad y estabilidad de los catalizadores, aprovechando las propiedades de los dos metales utilizados. En este sentido, uno de los catalizadores bimetálicos más estudiados en bibliografía es el constituido por paladio y rodio (Bovkun *et al.*, 2005; Pozan y Boz, 2006). El

paladio se caracteriza por su alta actividad y selectividad en la ruptura de los enlaces C-Cl; mientras que el rodio presenta una elevada actividad en reacciones de hidrogenación, permitiendo alcanzar productos altamente hidrogenados, los cuales presentan un menor nivel de toxicidad.

Dentro de los catalizadores bimetálicos, están empezando a ganar importancia aquellos constituidos por un metal noble y un metal de transición. En este sentido, se han empleado metales como níquel (Simagina *et al.*, 2003; Keane, 2004; Ko *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010) o cobre (Lambert *et al.*, 2005), aunque destaca entre ellos el empleo de hierro (Grittini *et al.*, 1995; Muftikian *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 2001; Golubina *et al.*, 2006; Wei *et al.*, 2006; Lien y Zhang, 2007; Babu *et al.*, 2009). Estos metales permiten reducir el coste del catalizador final, mejorando su actividad y estabilidad. No obstante, dichos metales no suelen presentar, por sí solos, una actividad significativa en la hidrodecloración catalítica de clorofenoles (Amorim *et al.*, 2011; Golubina *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2008).

El hierro metálico para la hidrodecloración de compuestos organoclorados ha ganado importancia en los últimos años. En presencia de partículas de hierro metálico, numerosos autores han reportado la transformación de varios contaminantes organoclorados confirmando la validez del modelo de reducción directa en superficie (Figura 1.11). No obstante, la transformación de los compuestos mediante este metal es mucho más lenta (Lien y Zhang, 2007) y puede llegar incluso a no mostrar actividad, como en el trabajo llevado a cabo por Choi *et al.*, (2008), en el que no se observó transformación del 2,4,6-TCP tras 40 días de experimento. Resultados similares fueron obtenidos por Golubina *et al.*, (2006), que no detectaron actividad del catalizador de Fe/CA en la hidrodecloración catalítica de distintos organoclorados. De este modo, en bibliografía se pueden encontrar pocos trabajos relacionados con el empleo de catalizadores basados en hierro para la hidrodecloración de clorofenoles.

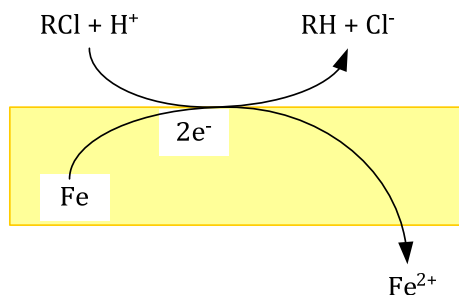


Figura 1.11. Mecanismo de degradación de organoclorados mediante hierro metálico: modelo de reducción directa (Lien y Zhang, 2007). RCl y RH representan compuestos orgánicos clorados y sus homólogos no clorados, respectivamente.

El hierro está comenzando a ser utilizado como segundo metal a incluir en el catalizador basado en un metal precioso con el objetivo de mejorar la actividad y estabilidad del mismo. Así, los catalizadores bimetálicos de Pd/Fe han mostrado una alta eficacia en la degradación de compuestos organoclorados, y más concretamente, de clorofenoles, comparada con la actividad de los propios catalizadores sin la adición de Fe (Grittini *et al.*, 1995; Muftikian, *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 2001; Golubina *et al.*, 2006). Teniendo en cuenta que el hierro en sí mismo no presenta actividad en la reacción de hidrodecloración, la actividad en los catalizadores bimetálicos que lo contienen parece estar ligada al paladio y a las aleaciones formadas entre el hierro y el paladio. Golubina *et al.*, (2006) concluyeron que la adición de hierro en un catalizador de paladio contribuye positivamente a la actividad del mismo en la hidrodecloración de compuestos organoclorados por diversos motivos, entre los que se incluyen:

- **Estabilización de pequeñas partículas metálicas.** La adición de hierro puede dar lugar a una dilución del Pd, formándose pequeñas partículas de Pd, que resultan más activas y estables frente a la aglomeración; o cambiar la geometría de los sitios activos.
- **Formación de aleaciones.** Ello puede influir en la hidrodecloración de diferentes modos. Por una parte, podría dar lugar a cambios en el estado de oxidación de los metales, o por otra, cambiar la geometría de los sitios activos. Ambos hechos podrían modificar la capacidad de adsorción del sustrato por el organoclorado y el hidrógeno, lo que va a influir de forma determinante en la actividad catalítica. La formación de

dichas aleaciones ha sido reportada por [Golubina et al., \(2006\)](#) en catalizadores bimetálicos de Pd-Fe/CA basándose en mediciones magnéticas que revelaron la presencia de una nueva fase formada, además de la de hierro y paladio. El espectro de XPS del catalizador indicó la estrecha interacción existente entre el Pd y el Fe.

- **Prevención del envenenamiento del Pd.** Es termodinámicamente favorable que durante la reacción de hidrodecloración se forme FeCl_3 frente a PdCl_2 . De este modo, los catalizadores de Pd-Fe presentarán una estabilidad mayor que los basados únicamente en Pd. No obstante, un contenido elevado en hierro podría conducir al encapsulamiento de los sitios activos por FeCl_3 , siendo en este caso la desactivación superior a la del catalizador convencional de Pd.

[Golubina et al., \(2010\)](#) estudiaron el efecto de adicionar un segundo metal a un catalizador basado en paladio soportado en carbón activo utilizado en la hidrodecloración de hexaclorobenceno. En su estudio demostraron que el catalizador más efectivo fue aquel basado en hierro y paladio (2% y 8% w/w, respectivamente) frente a los basados en cobre y níquel. Atribuyeron la mejora en la actividad a la modificación en el estado electrónico del paladio, así como a la reducción en el envenenamiento del mismo, ya que el cloro podría ser eliminado mediante la formación de FeCl_3 .

Otra ventaja que podría suponer la adición de hierro al catalizador es la de otorgar al mismo propiedades magnéticas. En este sentido, la adición de hierro en forma de magnetita al catalizador confiere propiedades magnéticas a este último, lo cual permite recuperar de forma sencilla el catalizador tras el proceso ([Kroll et al., 2002](#); [Lang et al., 2008](#); [Lang et al., 2009](#)). Este hecho aporta a dichos catalizadores una ventaja fundamental desde el punto de vista de la economía del proceso respecto a los convencionalmente utilizados, ya que permite recuperar fácilmente el catalizador y, por tanto, el metal noble contenido en el mismo.

La desactivación de los catalizadores en las reacciones de hidrodecloración catalítica constituye una de las principales desventajas del proceso. Dicha desactivación suele estar relacionada con el envenenamiento del catalizador, así como con la lixiviación de la fase activa. Ambas causas parecen estar ligadas al HCl

producido durante la reacción. En este sentido, muchos estudios atribuyen la desactivación del catalizador al envenenamiento, lo cual está relacionado con la cloración de los sitios metálicos activos por el HCl, transformándolos en cloruros estables en la superficie del catalizador y bloqueando así, los sitios activos para la conversión del organoclorado. De este modo, el efecto aumenta a medida que transcurre la reacción, disminuyendo las interacciones entre los compuestos organoclorados y el catalizador (Ardila y Montes, 2007). Además, el medio corrosivo producido por el HCl puede degradar tanto el metal como el soporte del catalizador (Aramendía *et al.*, 2002; Ángel y Benítez, 2001).

1.5. PROCESOS COMBINADOS Y AVANZADOS DE TRATAMIENTO

En esta Sección se describen procesos avanzados de tratamiento que están comenzado a aplicarse en el tratamiento de compuestos organoclorados. En primer lugar, se presenta una novedosa alternativa para el tratamiento de los mismos, que comprende su hidrodecloración, obteniéndose compuestos orgánicos no clorados, y la posterior oxidación de éstos. En segundo lugar, se centra la atención en el catalizador y en la mejora que supone que dicho material sea magnético de cara a su aplicación industrial.

1.5.1. COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA Y OXIDACIÓN AVANZADA

Como se ha evidenciado a lo largo de este Capítulo, la hidrodecloración catalítica y la oxidación avanzada constituyen dos alternativas ampliamente estudiadas y utilizadas para la degradación de compuestos organoclorados, y más concretamente clorofenólicos, en fase acuosa. No obstante, ambas alternativas presentan ciertas limitaciones en el tratamiento de dichos contaminantes.

La hidrodecloración catalítica es una técnica sencilla y segura para la degradación de compuestos clorofenólicos. Su principal ventaja radica en que permite disminuir significativamente la toxicidad del efluente. No obstante, no permite reducir la carga orgánica del mismo, parámetro fundamental que ha de

tenerse en cuenta de cara su vertido. Por otro lado, aunque la oxidación avanzada sí permite alcanzar una reducción importante en la carga orgánica del efluente, en la oxidación de clorofenoles pueden formarse compuestos más tóxicos y peligrosos que los de partida.

Una alternativa que permitiría solventar los inconvenientes y aunar las ventajas de dichas técnicas sería la combinación de las mismas. Sin embargo, el proceso de acoplamiento de hidrodecloración catalítica y oxidación para el tratamiento de compuestos organoclorados apenas ha sido estudiado. No obstante, en los trabajos de [Matatov-Meytal y Sheintuch, \(2000, 2002\)](#) aparece una pequeña aproximación al mismo, ya que se proponía como técnica para la eliminación de 4-CP de efluentes acuosos, la adsorción del compuesto en un catalizador de Pd/CA, para ser posteriormente tratado mediante un proceso compuesto por dos etapas: hidrodecloración catalítica seguida de oxidación. El diagrama propuesto por dichos autores se recoge en la Figura 1.12. Tras la adsorción del 4-CP, el catalizador de Pd/CA fue expuesto a una corriente de H_2 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el objetivo de transformar el 4-CP a fenol. La segunda etapa consistía en la oxidación por aire a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, de forma que el fenol era totalmente eliminado. En el trabajo concluyeron que una etapa de oxidación no fue suficiente para eliminar todo el 4-CP, pero sí para eliminar el fenol, con lo que la etapa de hidrodecloración se hacía totalmente necesaria. Además, tal y como se recoge en la Figura 1.13, el tratamiento del catalizador mediante la etapa de hidrodecloración y oxidación mejoraba sustancialmente la capacidad de reutilización del mismo.

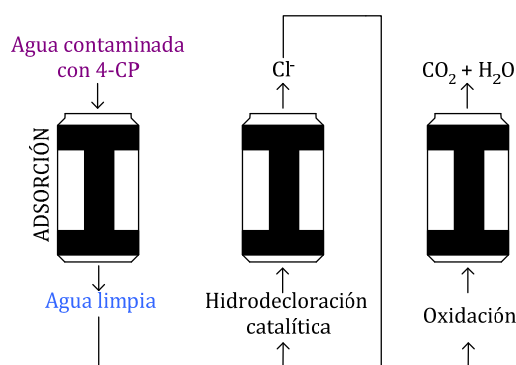


Figura 1.12. Proceso de adsorción de 4-CP y regeneración del catalizador mediante hidrodecloración y oxidación ([Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002](#)).

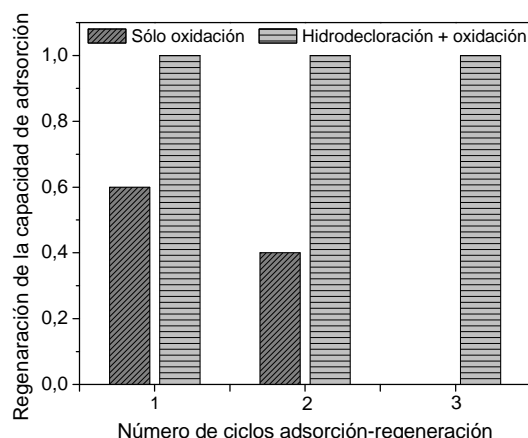


Figura 1.13. Recuperación de la capacidad de adsorción del catalizador en función del número de ciclos de utilización (Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002).

Recientemente, Yalfani *et al.*, (2011) desarrollaron un proceso para la degradación de 2,4-DCP y PCP que consistía en la combinación de hidrodecloración y oxidación Fenton en fase heterogénea. El proceso se realizó en condiciones suaves de operación (25 °C y presión atmosférica), empleando ácido fórmico como fuente de hidrógeno durante la hidrodecloración. Durante esta etapa, que se llevó a cabo en presencia de O_2 , se produjo H_2O_2 que se aprovechó como reactivo para llevar a cabo la etapa posterior de oxidación. Para el proceso se utilizó un catalizador bimetálico de paladio y hierro soportado sobre $\gamma-Al_2O_3$. Los centros activos del paladio permiten descomponer el ácido fórmico en H_2 y CO_2 . Por su parte, debido a la presencia de centros activos de hierro en el catalizador, el H_2O_2 formado puede ser utilizado para la reacción de oxidación Fenton.

Los autores contemplaron tres escenarios distintos a la hora de llevar a cabo las reacciones. En el primero de ellos, tras el llenado del reactor con la disolución de clorofenol y ácido fórmico y el catalizador, éste fue purgado con He para eliminar el O_2 disuelto del agua, de modo que no era posible la reacción de oxidación en los momentos iniciales de la reacción. De esta forma, en menos de 5 minutos se alcanzó la conversión completa de 2,4-DCP, empleándose todo el H_2 formado para la hidrodecloración de 2,4-DCP. Llegado este punto, comenzó la reacción de oxidación mediante la introducción de O_2 , formándose H_2O_2 a partir de ácido fórmico y O_2 . En este caso, tras 6 horas de reacción, la degradación de fenol fue del 90% y la conversión de COT del 70%. La conversión de fenol tuvo lugar durante las primeras 2 horas de reacción, permaneciendo la concentración de

fenol a partir de este momento prácticamente constante. Ello se debió a que el ácido fórmico se consumió prácticamente en su totalidad durante las dos primeras horas de reacción, haciéndose necesaria la adición de más reactivo para completar el proceso de oxidación.

En el segundo escenario contemplado, no se purgó el medio de reacción con He, con lo que la disolución contenía $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 disuelto. La presencia del mismo tuvo una influencia negativa en la hidrodecloración de 2,4-DCP, cuya total degradación requirió 30 minutos de reacción. En este punto, comenzó el burbujeo de O_2 , alcanzándose una eliminación de fenol del 80% y una conversión de COT del 62%. Las reducciones obtenidas fueron inferiores a las logradas con el anterior escenario debido a que en este caso el consumo de ácido fórmico en la etapa de hidrodecloración fue considerablemente mayor.

Por su parte, en el tercer escenario, las reacciones de hidrodecloración catalítica y oxidación tuvieron lugar de forma simultánea en lugar de consecutivamente. Así, el ácido fórmico se alimentó al medio de reacción cuando el burbujeo de O_2 en el reactor ya había comenzado. De este modo, el ácido fórmico dio lugar a la formación de H_2 , que fue empleado simultáneamente para la hidrodecloración catalítica y para la generación de H_2O_2 . En este caso, no se alcanzó la total eliminación del 2,4-DCP, observándose además como intermedios monoclorofenoles e intermedios parcialmente oxidados cuyos efectos tóxicos se desconocen. No obstante, el fenol sí fue completamente eliminado al final de la reacción, obteniéndose una conversión de COT del 75%.

La evaluación de la ecotoxicidad en los tres tipos de reacciones estudiadas, evidenció un pequeño aumento de la misma con respecto a la inicial del 2,4-DCP en la primera reacción contemplada. Ello se relacionó con la formación de compuestos aromáticos durante la oxidación de fenol (benzoquinonas), de mayor toxicidad que el propio clorofenol. Por su parte, el tercer tipo de reacción, permitió disminuir ligeramente la toxicidad del efluente. La toxicidad remanente del mismo se debió fundamentalmente a la presencia de 2,4-DCP residual en el medio de reacción.

Los experimentos descritos también fueron realizados para el tratamiento de PCP. Los resultados obtenidos fueron similares a los alcanzados con 2,4-DCP. No

obstante, en la reacción de hidrodecloración catalítica y oxidación simultánea, el PCP no fue totalmente eliminado, permaneciendo casi un 40% del mismo en el medio de reacción. Por tanto, los valores de ecotoxicidad obtenidos para esta reacción fueron significativamente superiores a los hallados en el tratamiento de 2,4-DCP. Cuando se llevó a cabo la hidrodecloración catalítica y la oxidación de forma consecutiva, el PCP fue completamente eliminado en cinco minutos, obteniéndose fenol y ciclohexanona como productos de reacción, los cuales fueron totalmente oxidados en tres horas, obteniéndose un efluente carente de toxicidad.

Se concluye que el tipo de tratamiento más adecuado es aquel en el que las etapas de hidrodecloración y oxidación se realizan de forma consecutiva. Pues en este caso, si los reactivos no son limitantes, además de evitarse la formación de intermedios aromáticos clorados, se alcanza una significativa reducción de la toxicidad y un alto grado de mineralización del efluente.

1.5.2. SOPORTES CATALÍTICOS Y CATALIZADORES MAGNÉTICOS

Los procesos de tratamiento de compuestos clorofenólicos, tanto por oxidación como por hidrodecloración, requieren generalmente el empleo de catalizadores sólidos para la optimización de su rendimiento. Habitualmente, dichos catalizadores son conformados en gránulos para poder recuperarlos tras su utilización. Sin embargo, los soportes catalíticos con conformaciones granulares pueden dar lugar a limitaciones difusionales, reduciendo la velocidad del proceso. Para evitarlo, se suele reducir el tamaño de partícula del catalizador empleado, utilizando catalizadores en polvo, pero en este caso, es difícil separarlos tras su uso y mucho catalizador se pierde arrastrado por la corriente tratada. En este sentido, los soportes catalíticos magnéticos presentan una gran ventaja, ya que permiten trabajar con pequeños tamaños y separar fácilmente el catalizador del medio de reacción.

En bibliografía aparecen trabajos en los que se emplean catalizadores magnéticos en la eliminación de diferentes contaminantes orgánicos, entre los que se incluyen los organoclorados. Dichos catalizadores están formados por un soporte de carbón activo, sílice o alúmina.

Los catalizadores magnéticos que emplean carbón activo como soporte han sido utilizados en tratamientos de oxidación de contaminantes orgánicos (Nguyen *et al.*, 2011; Songtao *et al.*, 2010), aunque también se pueden utilizar en tratamientos de reducción (Hongkun *et al.*, 2011). En varios trabajos de la bibliografía, la preparación de un material magnético soportado en carbón activo se realizó impregnando el soporte con una sal precursora de hierro, siendo una de las más utilizadas el nitrato de hierro, y calcinando posteriormente el material a temperaturas superiores a 600 °C en atmósfera de nitrógeno (Nguyen *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2005). Nguyen *et al.*, (2011) utilizaron carbones activos magnéticos para la oxidación avanzada de naranja de metilo obteniendo la degradación total del compuesto y conversiones de carbono orgánico total (COT) del 60%, además de una elevada estabilidad. El catalizador mantuvo sus propiedades magnéticas tras la reacción pudiendo ser fácilmente separado tras el proceso.

El soporte de sílice ha sido menos utilizado, y fundamentalmente su preparación como catalizador magnético se ha llevado a cabo empleando magnetita como precursor (Chen *et al.*, 2011). Chen *et al.*, (2011) emplearon catalizadores magnéticos soportados en sílice para la oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno y ozono de contaminantes orgánicos (RB5). Además de una mejora en la actividad con respecto a los catalizadores tradicionalmente empleados en oxidación avanzada, el catalizador magnético de sílice fue fácilmente separado del medio de reacción al final del proceso y al cabo de tres ciclos de uso, la recuperación del catalizador, aprovechando sus propiedades magnéticas, se mantuvo por encima del 90%.

En el caso de la alúmina, existen diversos trabajos en los que se han preparado catalizadores magnéticos mediante la síntesis de nanopartículas magnéticas que posteriormente fueron depositadas en la superficie de la alúmina (Kroll *et al.*, 2002; Lang *et al.*, 2008). También aparecen trabajos en la bibliografía en los que el catalizador magnético de alúmina se prepara a partir de magnetita creando un composite magnético sobre el que posteriormente se incorporan metales preciosos para su aplicación en tratamientos de hidrogenación (Lang *et al.*, 2009). Dichos soportes han permitido mejorar sustancialmente la recuperación y reutilización de los catalizadores.

A la vista de estos antecedentes, el material paramagnético de alúmina con aplicaciones como catalizador y soporte catalítico representa una importante ventaja con respecto a los catalizadores y soportes catalíticos convencionales ya que permite recuperar el material tras su utilización.

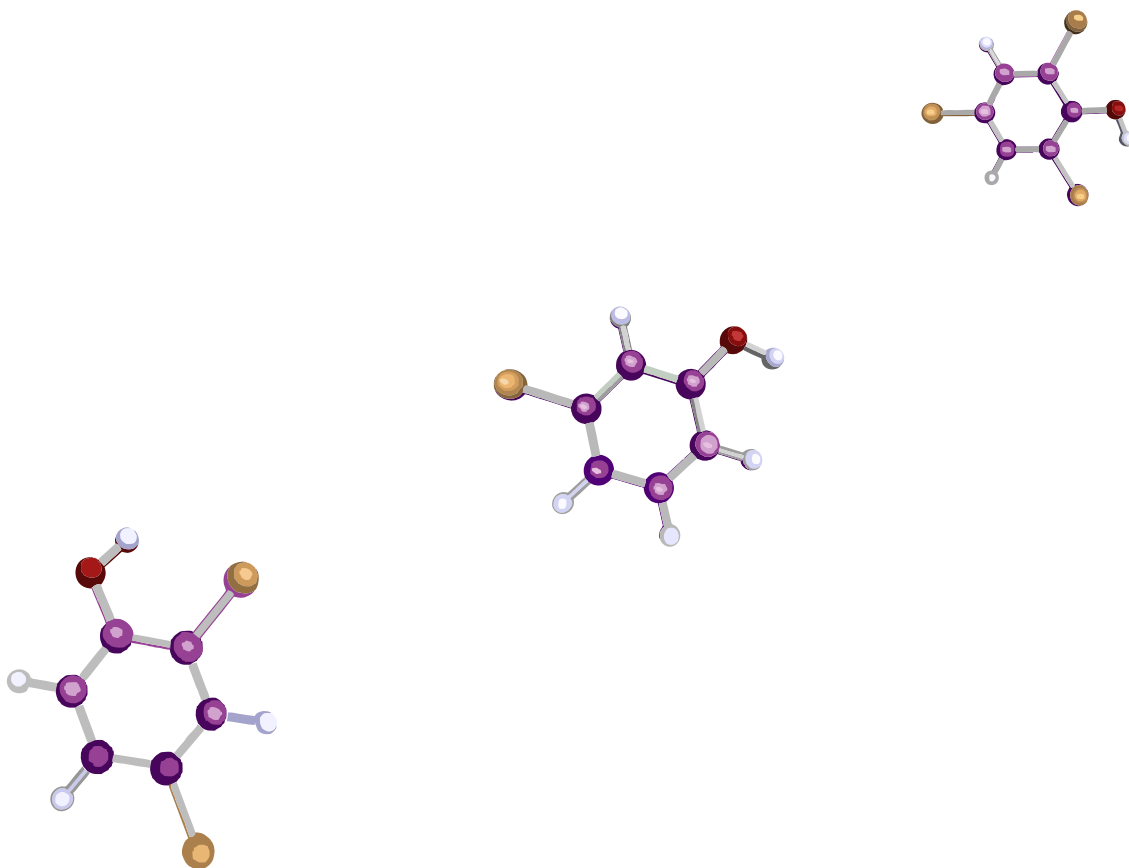
1.6. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de diversas alternativas para el tratamiento de clorofenoles presentes en disoluciones acuosas. Los procesos considerados son la oxidación avanzada, la hidrodecloración catalítica, y la combinación de ambas técnicas. Para conseguir este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Profundizar en la identificación y caracterización de los intermedios de reacción que se producen en la oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton.
 - a. Evaluación de la influencia de las condiciones de operación, dosis de H_2O_2 y hierro, en la oxidación Fenton de clorofenoles.
 - b. Estudio de los intermedios de condensación producidos en el proceso mediante la oxidación de disoluciones concentradas de clorofenoles.
 - c. Análisis de la ecotoxicidad de las disoluciones de clorofenol tratadas y de los efluentes de oxidación obtenidos en función de las condiciones de operación utilizadas.
 - d. Propuesta de un esquema de reacción y un modelo cinético capaz de describir el sistema.
2. Oxidación avanzada de clorofenoles empleando catalizadores de hierro soportado sobre γ -alúmina.
 - a. Preparación de catalizadores de hierro soportado en γ -alúmina.
 - b. Estudio de su actividad catalítica y su estabilidad en la oxidación de clorofenoles.
 - c. Identificación y cuantificación de los compuestos de condensación formados en el proceso.

- d. Análisis de la ecotoxicidad de las disoluciones de clorofenol tratadas y de los efluentes de oxidación obtenidos en función de las condiciones de operación.
 - e. Propuesta de un modelo cinético capaz de describir el proceso de oxidación.
- 3. Estudio del proceso de hidrodecloración catalítica de clorofenoles.
 - a. Preparación de catalizadores monometálicos de paladio y rodio, y catalizadores bimetálicos de dichos metales nobles con hierro, soportados sobre γ -alúmina.
 - b. Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación y de reducción en la actividad de los catalizadores preparados durante la hidrodecloración de 4-clorofenol.
 - c. Análisis del efecto de incorporar hierro a los catalizadores en sus propiedades.
 - d. Propuesta de esquemas de reacción y modelos cinéticos para los distintos catalizadores.
- 4. Estudio del acoplamiento de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada para el tratamiento de clorofenoles.
 - a. Análisis de la viabilidad de aplicar la oxidación avanzada al tratamiento de efluentes sintéticos que contengan los productos típicos obtenidos en la hidrodecloración de clorofenoles.
 - b. Combinación de los procesos de hidrodecloración y oxidación avanzada para el tratamiento de diferentes clorofenoles utilizando un catalizador bimetálico de paladio y hierro que presente actividad en ambas etapas.
 - c. Identificación y cuantificación de los intermedios de reacción producidos durante la combinación de la hidrodecloración catalítica y la oxidación avanzada.
 - d. Análisis de la ecotoxicidad de las disoluciones de clorofenol tratadas y de los efluentes obtenidos en cada una de las etapas del proceso combinado.
 - e. Estudio de la estabilidad del proceso combinado tanto en régimen de operación discontinuo (en ciclos sucesivos de

hidrodecloración-oxidación) como continuo (realizando las etapas de hidrodecloración y oxidación en serie).



CAPÍTULO 2

Materiales y métodos





CAPÍTULO 2

Materiales y métodos

En este Capítulo se recogen los procedimientos experimentales, materiales, equipos y métodos de análisis utilizados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Asimismo, se describen los catalizadores empleados, los métodos usados para su preparación y las técnicas de caracterización utilizadas para determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes.

2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se han realizado experimentos de oxidación avanzada tipo Fenton, en fase homogénea y heterógena, de hidrodecloración catalítica y de combinación de procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación Fenton heterogéneo de clorofenoles. Por ello, las instalaciones y procedimientos experimentales utilizados se presentan agrupados en función del tipo de tratamiento, distinguiéndose dentro de los mismos entre ensayos en discontinuo y en continuo.

2.1.1. OXIDACIÓN AVANZADA

Los experimentos de oxidación realizados se han agrupado en función de la metodología empleada, distinguiéndose entre ensayos realizados en régimen de operación discontinuo y continuo.

2.1.1.1. Experimentación en discontinuo

Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio tipo tanque agitado. La temperatura y la agitación fueron controladas mediante una placa agitadora/calefactora con termopar acoplado (IKA RCT Basic). En todos los experimentos de oxidación, la temperatura se fijó en 50 °C y la velocidad de agitación en 700 rpm. El volumen de reacción se estableció en 450 mL para los experimentos de oxidación Fenton, tanto en fase homogénea como heterógena. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de la instalación experimental.

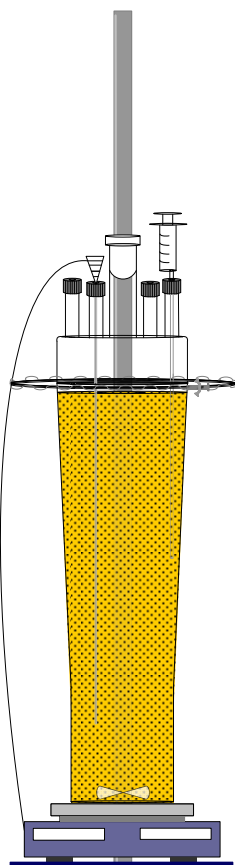


Figura 2.1. Instalación empleada en los experimentos de oxidación Fenton en discontinuo.

La acidificación del medio de reacción se realizó añadiendo la cantidad necesaria de HNO_3 hasta alcanzar un valor de pH 3. Este procedimiento se utilizó en los experimentos de oxidación de clorofenoles con H_2O_2 mediante reactivo Fenton, en los estudios de adsorción de 4-CP y de descomposición de H_2O_2 sobre catalizadores de $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y en los ensayos de oxidación de clorofenoles con catalizadores de $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En todos los experimentos llevados a cabo con el catalizador en estado sólido, éste se empleó en tamaño polvo, con un diámetro de partícula inferior a $100\ \mu\text{m}$.

Oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton

El estudio de la oxidación de clorofenoles utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ se llevó a cabo empleando 4-CP ($100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con diferentes cantidades de Fe^{3+} ($1\text{-}20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y distintos porcentajes de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 ($5\text{-}100\%$). En una segunda fase, se realizaron experimentos de oxidación de tres monoclorofenoles (2-CP, 3-CP, 4-CP), tres diclorofenoles (2,4-DCP, 2,6-DCP, 3,5-DCP) y dos triclorofenoles (2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP) con altas concentraciones de partida ($\sim 2.000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o inferior, en función de la solubilidad), diferentes porcentajes de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 ($20\text{-}100\%$) y una baja dosis de Fe^{3+} ($10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). El medio de reacción se preparó adicionando sobre la mezcla clorofenol/ Fe^{3+} el volumen preciso de disolución de H_2O_2 , lo que marcó el inicio de la reacción.

Adsorción de 4-clorofenol sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se realizó un ensayo para evaluar la adsorción de 4-CP sobre el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para ello se empleó un catalizador de las mismas características que el que posteriormente se utilizó para llevar a cabo la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo. La concentración inicial de 4-CP fue de $2.000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de catalizador de $2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Descomposición de H_2O_2 sobre $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$

La descomposición de H_2O_2 sobre los catalizadores $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ fue estudiada utilizando concentraciones de H_2O_2 y catalizador de $1.500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Oxidación de clorofenoles con catalizadores de $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$

Se estudió el proceso de oxidación de clorofenoles empleando dos tipos de catalizadores: $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ y $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$. Con el primero de ellos se analizó la influencia de la dosis de H_2O_2 (20, 50, 75 y 100% de la cantidad estequiométrica) en la oxidación de disoluciones concentradas de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP ($\sim 2.000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o inferior, en función de la solubilidad). El segundo de ellos se utilizó empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 para la oxidación de los clorofenoles anteriormente mencionados. La concentración de catalizador empleada en todos los ensayos fue de $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Una vez se alcanzaron las condiciones de agitación y temperatura deseadas, se inició la reacción mediante la adición del H_2O_2 y del catalizador. Las muestras recogidas a cada tiempo de reacción fueron inmediatamente filtradas, a través de un filtro de PT de un solo uso, y analizadas.

Oxidación de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol con catalizadores $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$

En una primera aproximación a la oxidación de los efluentes obtenidos en hidrodecloración, se realizaron experimentos de oxidación de efluentes sintéticos de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, productos típicamente obtenidos en la hidrodecloración catalítica de clorofenoles. Los experimentos se llevaron a cabo empleando catalizadores de $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ y altas concentraciones iniciales de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol ($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Posteriormente, se estudió la oxidación de mezclas que contuvieron fenol y ciclohexanona con diferentes porcentajes de cada compuesto (10, 25, 50, 75 y 90%).

2.1.1.2. Experimentación en continuo

Se realizaron ensayos en continuo con cada uno de los dos catalizadores estudiados ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), empleando una concentración de catalizador de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los experimentos se llevaron a cabo en el mismo reactor de vidrio tipo tanque agitado que se empleó en los ensayos en discontinuo, fijando la temperatura de reacción en 50°C y la velocidad de agitación en 700 rpm. Al reactor se alimentó una disolución que contenía $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,4,6-TCP y $185 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 a pH 3 con un caudal de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Dicha disolución se almacenó, protegida de la luz y continuamente agitada; para ello se utilizó un depósito de 2,5 L de capacidad de vidrio ámbar y un agitador magnético (IKA RCT Basic). Se empleó una bomba peristáltica de seis vías (Ismatec REGLO digital ISM 834), que permitía alimentar el influente y, a su vez, extraer el efluente del reactor, manteniendo un volumen de reacción constante de 400 mL. En estas condiciones, el tiempo de retención hidráulico corresponde a 200 minutos. Para minimizar la pérdida de catalizador se colocó en el capilar de succión del efluente un filtro de porosidad $2,5 \mu\text{m}$. Para comenzar los experimentos, se hizo pasar por el reactor la disolución de 2,4,6-TCP y H_2O_2 . Cuando el sistema alcanzó el estado estacionario, se adicionó la cantidad necesaria de catalizador, marcando dicho momento el inicio de la reacción. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la instalación.

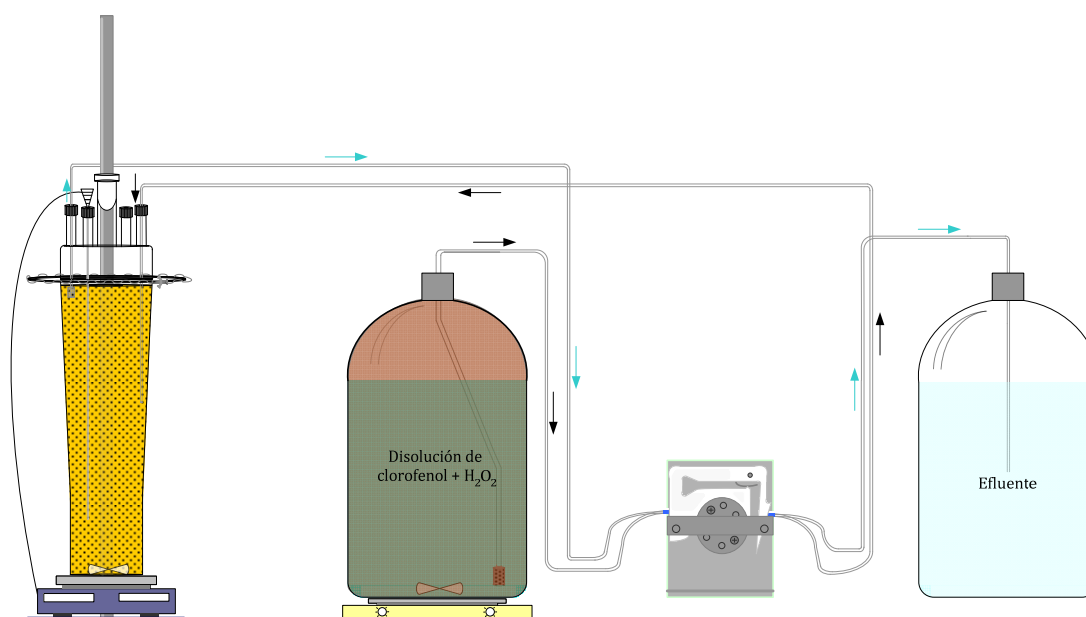


Figura 2.2. Instalación empleada en los experimentos de oxidación mediante Fenton heterogéneo en continuo.

2.1.2. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

Los experimentos de hidrodechloración catalítica se realizaron en un reactor de vidrio de las mismas características que el empleado en los experimentos de oxidación: reactor de vidrio tipo tanque agitado. Asimismo, la temperatura (30 °C) y la velocidad de agitación (700 rpm) fueron controladas mediante una placa agitadora/calefactora con termopar acoplado (IKA RCT Basic). El reactor operó en discontinuo para la fase líquida y en continuo para la fase gas. El caudal de H_2 alimentado al reactor ($50 \text{ mLN} \cdot \text{min}^{-1}$) fue controlado mediante un rotámetro (Aalborg). El gas fue burbujeado en el parte inferior del reactor, inmediatamente encima del agitador magnético, a través de un filtro de PTFE de $2,5 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, con el objetivo de conseguir una adecuada difusión del gas en el medio de reacción. El tanque de reacción se cerró herméticamente mediante la aplicación de grasa de vacío y una malla metálica. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la instalación experimental.

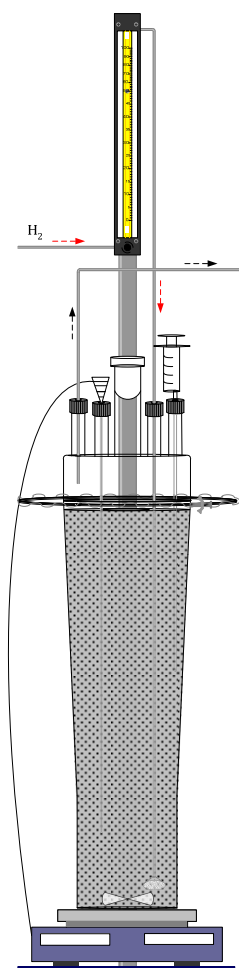


Figura 2.3. Instalación empleada en los experimentos de hidrogenación catalítica en discontinuo.

El volumen de reacción empleado se estableció en 450 mL. La concentración de clorofenol se fijó en 200 mg·L⁻¹, excepto en el caso del 2,4,6-TCP, con el que se empleó una concentración de 100 mg·L⁻¹, debido a su inferior solubilidad en agua. Tras alcanzar las condiciones de temperatura y agitación, la reacción se inició mediante el burbujeo de H₂ en el medio.

2.1.3. COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA Y OXIDACIÓN AVANZADA

Siguiendo la estructura de los apartados anteriores, la experimentación utilizada en los experimentos de combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada se presenta agrupada, distinguiéndose entre ensayos realizados en discontinuo y en continuo respecto el agua a tratar.

2.1.3.1. Experimentación en discontinuo

La combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación mediante Fenton heterogéneo de clorofenoles se aplicó al tratamiento de disoluciones de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP. Se empleó una concentración inicial de clorofenol de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en todos los casos, excepto para el 2,4,6-TCP para el que se trabajó con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, debido a su inferior solubilidad. La instalación experimental, condiciones de agitación y temperatura fueron las mismas que se emplearon para realizar dichos tratamientos de manera independiente. Las dos etapas se llevaron a cabo secuencialmente utilizando el mismo catalizador ($\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 400°C y reducido a 350°C) con una concentración de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La etapa de hidrodecloración se realizó en todos los casos siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.2. Al término de dicha reacción, se hizo circular un caudal de $50 \text{ mL}\cdot\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 sobre el efluente obtenido durante 10 minutos, con el objetivo de retirar el H_2 del interior del reactor. Posteriormente, se adicionó la cantidad necesaria de HNO_3 para alcanzar pH 3 en el medio de reacción, y una disolución de H_2O_2 con concentración adecuada para obtener en el medio de reacción un 50% de la cantidad estequiométrica teórica para oxidar los productos obtenidos en la hidrodecloración. Dicha cantidad fue calculada *in situ* al término de las reacciones de hidrodecloración, ya que la distribución de productos varió en función del clorofenol de partida.

Para estudiar la estabilidad del catalizador se realizaron cuatro ciclos completos y consecutivos de hidrodecloración-oxidación de 2,4-DCP. Las condiciones de operación y el procedimiento experimental de cada ciclo fueron los mismos que en los experimentos de combinación descritos previamente. Las

propiedades magnéticas del catalizador facilitaron notablemente su separación al término de cada ciclo de hidrodecloración–oxidación y posibilitaron su reutilización en el siguiente ciclo. En la Figura 2.4 se muestra un esquema que ilustra el proceso.

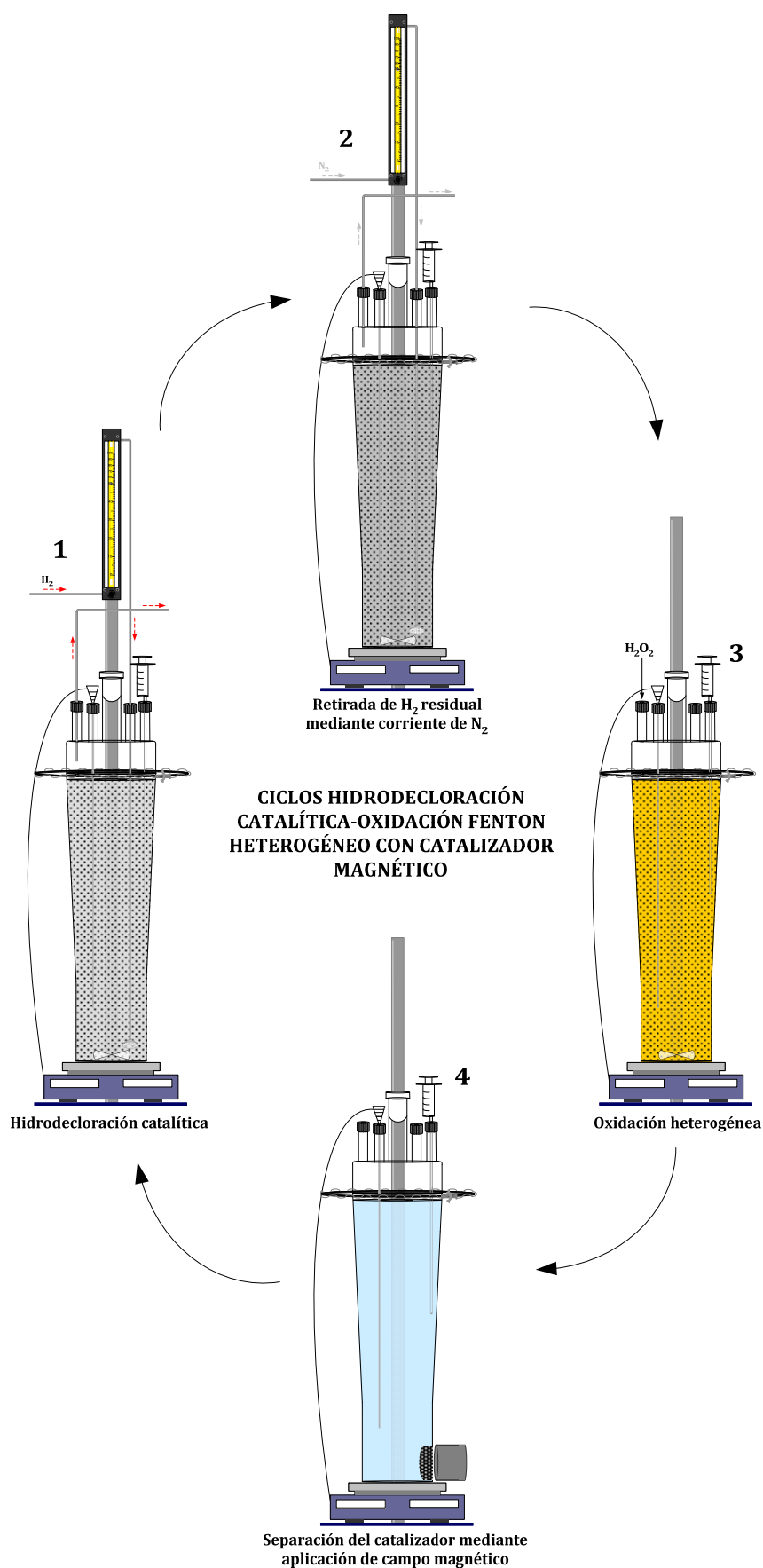


Figura 2.4. Procedimiento experimental seguido en los ciclos de hidrodechloración catalítica-oxidación avanzada de 2,4-DCP.

2.1.3.2. Experimentación en continuo

La combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación mediante Fenton heterogéneo de clorofenoles operando en continuo se llevó a cabo utilizando las instalaciones experimentales y las mismas condiciones de agitación y temperatura que en los ensayos realizados en discontinuo. En este caso, se emplearon dos reactores colocados en serie, donde se llevaron a cabo cada una de las etapas con catalizadores independientes. De este modo, se utilizaron los catalizadores $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para las etapas de hidrodecloración y oxidación avanzada, respectivamente. La concentración de los sólidos fue de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en cada caso.

Al reactor de hidrodecloración se alimentó una disolución que contenía $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,4-DCP con un caudal de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Dicha disolución se almacenó, protegida de la luz y continuamente agitada; para ello se utilizó un depósito de 2,5 L de capacidad de vidrio ámbar y un agitador magnético (IKA RCT Basic). Se empleó una bomba peristáltica de seis vías (Ismatec REGLO digital ISM 834), que permitía alimentar y a su vez, extraer el efluente del reactor, el cual era inmediatamente introducido en el tanque de oxidación (400 mL), donde se llevó a cabo la reacción mediante la adición en continuo de H_2O_2 pura a razón de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, caudal necesario para que la concentración de H_2O_2 en el reactor fuese el 50% de la cantidad estequiométrica teórica para la completa mineralización del efluente procedente de la etapa de hidrodecloración. El volumen de los dos reactores se mantuvo constante en 400 mL, de manera que el tiempo de retención hidráulico fue de 400 min. Para minimizar la pérdida de los catalizadores, se colocó en los capilares de succión de los efluentes procedentes de cada etapa un filtro de porosidad $2,5 \mu\text{m}$. En la Figura 2.5 se muestra un esquema de la instalación.

Para comenzar los experimentos se hizo pasar por el reactor de hidrodecloración la disolución de 2,4-DCP hasta que se alcanzó el estado estacionario y las condiciones adecuadas de temperatura y velocidad de agitación. En ese momento, se adicionó el catalizador y se comenzó la reacción mediante el burbujeo de H_2 . La reacción de oxidación comenzó cuando el segundo reactor se llenó hasta alcanzar los 400 mL con el efluente procedente del primer reactor y se

alcanzaron condiciones adecuadas de temperatura y agitación. En este punto, se introdujo el catalizador y comenzó la adición de H_2O_2 en continuo.

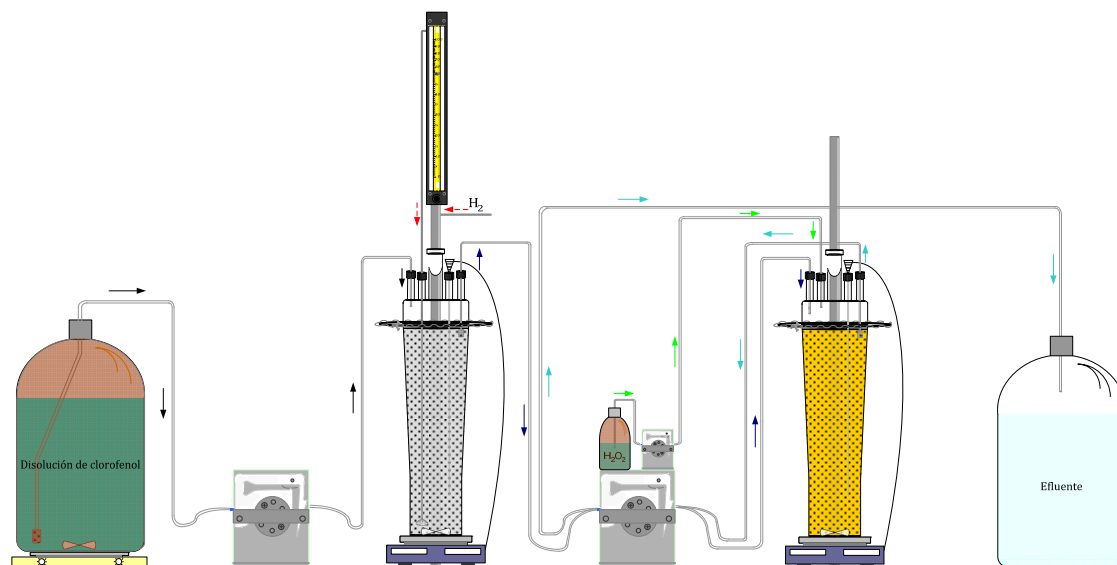


Figura 2.5. Instalación empleada en los experimentos de combinación de hidrodecloración catalítica-oxidación avanzada en continuo.

2.2. REACTIVOS EMPLEADOS

La Tabla 2.1 recoge los reactivos empleados, junto con la casa comercial que los suministra, su pureza y la aplicación que han tenido en el trabajo.

Tabla 2.1. Reactivos de laboratorio empleados.

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR	APLICACIÓN
Acetato de sodio ($NaC_2H_3O_2$)	99%	Panreac	Hidrodecloración catalítica, oxidación avanzada, análisis HPLC, análisis GC/FID y cromatografía iónica
Ácido cloroacético ($C_2H_3ClO_2$)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido fórmico (CH_2O_2)	95%	Sigma-Aldrich	
Ácido fumárico ($C_4H_4O_4$)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido maleico ($C_4H_4O_4$)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido malónico ($C_3H_4O_4$)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido oxálico dihidratado ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	99,5+%	Fluka	
<i>p</i> -Benzoquinona ($C_6H_4O_2$)	99+%	Sigma-Aldrich	
Catecol ($C_6H_4(OH)_2$)	99%	Sigma-Aldrich	
Ciclohexanol ($C_6H_{12}O$)	99%	Sigma-Aldrich	
Ciclohexanona ($C_6H_{10}O$)	99,8%	Sigma-Aldrich	
Fenol (C_6H_5OH)	99+%	Sigma-Aldrich	

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR	APLICACIÓN
Hidroquinona ($C_6H_4(OH)_2$)	99+%	Sigma-Aldrich	Hidrodecloración catalítica, oxidación avanzada, análisis HPLC, análisis GC/FID y cromatografía iónica
2-clorofenol (C_6H_5ClO)	99+%	Sigma-Aldrich	
2,4-diclorofenol ($C_6H_4Cl_2O$)	99%	Sigma-Aldrich	
2,4,5-triclorofenol ($C_6H_3Cl_3O$)	95+%	Fluka	
2,4,6-triclorofenol ($C_6H_3Cl_3O$)	98%	Sigma-Aldrich	
2,6-diclorofenol ($C_6H_4Cl_2O$)	99%	Sigma-Aldrich	
3-clorofenol (C_6H_5ClO)	98+%	Sigma-Aldrich	
3,5-diclorofenol ($C_6H_4Cl_2O$)	97%	Sigma-Aldrich	
4-clorocatecol ($C_6H_5ClO_2$)	97%	Sigma-Aldrich	
4-clorofenol (C_6H_5ClO)	99+%	Fluka	
Nitrato de hierro (III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	98%	Panreac	Ajuste de pH y analizador COT
Hidróxido sódico ($Na(OH)$)	98+%	Panreac	
Ácido nítrico (HNO_3)	65%	Sigma-Aldrich	
Ácido ortofosfórico (H_3PO_4)	85%	Riedel-deHaën	Oxidación avanzada y análisis de H_2O_2
Oxisulfato de titanio (IV) ($TiOSO_4$)	99+%	Fluka	
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	30% w/w	Riedel-deHaën	
Clorhidrato de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$)	99+%	Sigma-Aldrich	Análisis de hierro en disolución
o-Fenanotrolina ($C_{12}H_8N_2$)	99+%	Fluka	
Reactivo Microtox® Acute (Bacteria <i>Vibrio fischeri</i> liofilizada)		SDI	Ensayos ecotoxicidad
Solución reconstituyente (agua desionizada ultrapura)		Azur Environmental	
Disolución de bisulfito sódico ($NaHSO_3$)	38-40%	Riedel-deHaën	
Cloruro sódico ($NaCl$)	99,5%	Panreac	
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	96%	Panreac	
Bicarbonato sódico ($NaHCO_3$)	99,7%	Merck	Cromatografía iónica y HPLC
Carbonato sódico anhidro (Na_2CO_3)	99,8%	Panreac	
Acetonitrilo (C_2H_3N)	99,9+%,	Riedel-deHaën	
Ácido acético ($C_2H_4O_2$)	99+%	Sigma-Aldrich	

2.3. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

A continuación se detallan los equipos y los métodos empleados para el análisis de los compuestos presentes en los efluentes de cada experimento y el seguimiento de las reacciones estudiadas.

2.3.1. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En los experimentos de oxidación avanzada de clorofenoles se estudió la evolución de la concentración del peróxido de hidrógeno a lo largo de la reacción mediante el método colorimétrico estándar del oxisulfato de titanio (Eisenberg, 1943). Este método está basado en la reacción del oxisulfato de titanio (TiOSO_4) con el H_2O_2 presente en la disolución para dar lugar a un peroxocomplejo de color amarillo, cuyo máximo de absorbancia se encuentra en torno a una longitud de onda de 410 nm. La medida puede verse alterada en el caso de muestras que presenten color amarillento, en cuyo caso fue necesario realizar un blanco previo en ausencia de TiOSO_4 . El procedimiento seguido para determinar la concentración de agua oxigenada en disolución en las muestras de reacción fue el siguiente:

4,5 mL H_2O destilada + 0,5 mL disolución TiOSO_4 + 0,5 mL muestra

Para la medida se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS, modelo UV-1603 de Shimadzu, determinando la absorbancia de la muestra a 410 nm. La relación obtenida entre la concentración de H_2O_2 en disolución y la absorbancia a 410 nm vino dada por la Ecuación [2.1].

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 463,3 \cdot \text{Abs}(410\text{nm}) \quad r^2 = 0,999 \quad [2.1]$$

válida hasta concentraciones de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

2.3.2. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO

La concentración de hierro total en el medio de reacción se analizó para cuantificar la lixiviación de la fase activa de los catalizadores. Dichos análisis se realizaron, tanto en los catalizadores monometálicos ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleados en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo, como en los catalizadores bimetálicos ($\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleados en la hidrodecloración catalítica de clorofenoles y en la combinación de sistemas hidrodecloración-oxidación.

Se utilizó el método colorimétrico estandarizado de la *o*-fenantrolina (Campos, 2003). Dicho método está basado en la formación de un complejo entre

la *o*-fenantrolina (25% en peso de HCl, 0,1 M) y el Fe^{2+} presente en el medio, formándose ferroína, complejo estable de color rojo, que presenta un máximo de absorbancia en torno a 510 nm. Para determinar la concentración de Fe total en disolución se redujo todo el Fe^{3+} de la muestra a Fe^{2+} al añadir previamente cloruro de hidroxilamina (10% en peso). El procedimiento empleado para lograr la formación del complejo fue el siguiente:

4mL muestra + 0,5mL cloruro de hidroxilamina + 0,5mL *o*-fenantrolina

En el caso de muestras con color podrían aparecer interferencias en la medida y por lo tanto, fue necesario realizar un blanco en ausencia de *o*-fenantrolina.

La concentración de hierro presente en las muestras se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis, modelo UV-1603 de Shimadzu, midiendo la absorbancia de la muestra a 510 nm. La relación obtenida entre la concentración de Fe^{2+} en disolución y la absorbancia a 510 nm vino dada por la Ecuación [2.2].

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5,74 \cdot \text{Abs}(510\text{nm}) \quad r^2 = 0,999 \quad [2.2]$$

válida hasta concentraciones de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} .

2.3.3. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLOROFENOLES E INTERMEDIOS AROMÁTICOS

La concentración de los clorofenoles estudiados, así como de los productos aromáticos obtenidos a partir de los mismos en las reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton en fase homogénea y heterogénea se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución modelo ProStar 335 con inyector ProStar 410. Como fase estacionaria se utilizó una columna C-18 de $5 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula, 150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro (Microsorb-MV 100-5 C-18, Varian). Se emplearon diferentes métodos de análisis en función del contenido en cloro del clorofenol estudiado, distinguiéndose, por tanto, tres métodos diferentes y optimizados para el análisis de monoclорofenoles,

diclorofenoles y triclorofenoles. El empleo de distintos métodos se relaciona directamente con las diferencias en la polaridad de dichos compuestos. En la Tabla 2.2 se recogen los métodos de análisis optimizados para el análisis mediante HPLC.

Tabla 2.2. Método de análisis de muestras en el equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Inyector	Volumen de inyección de muestra: 100 μL Caudal: 0,80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$			
	T ($^{\circ}\text{C}$)		Tiempo (min)	
Columna	30		20	
Fases móviles		Monoclorofenoles (MCP)	Diclorofenoles (DCP)	Triclorofenoles (TCP)
	Ácido acético 75 mM	70%	55%	45%
	Acetonitrilo (ACN)	30%	45%	55%
Detector	Lámpara UV Longitud de onda: 270 nm			

Por su parte, en la Figura 2.6 se muestra el cromatograma típico de una muestra de reacción obtenida en la oxidación de 3-CP, uno de los clorofenoles objeto de estudio. En dicho cromatograma se pueden observar los dos intermedios aromáticos producidos en la oxidación de 3-CP: 3-clorocatecol y 4-clorocatecol. Los picos que aparecen en los primeros minutos del cromatograma corresponden al peróxido de hidrógeno y a los ácidos orgánicos de cadena corta presentes en el efluente.

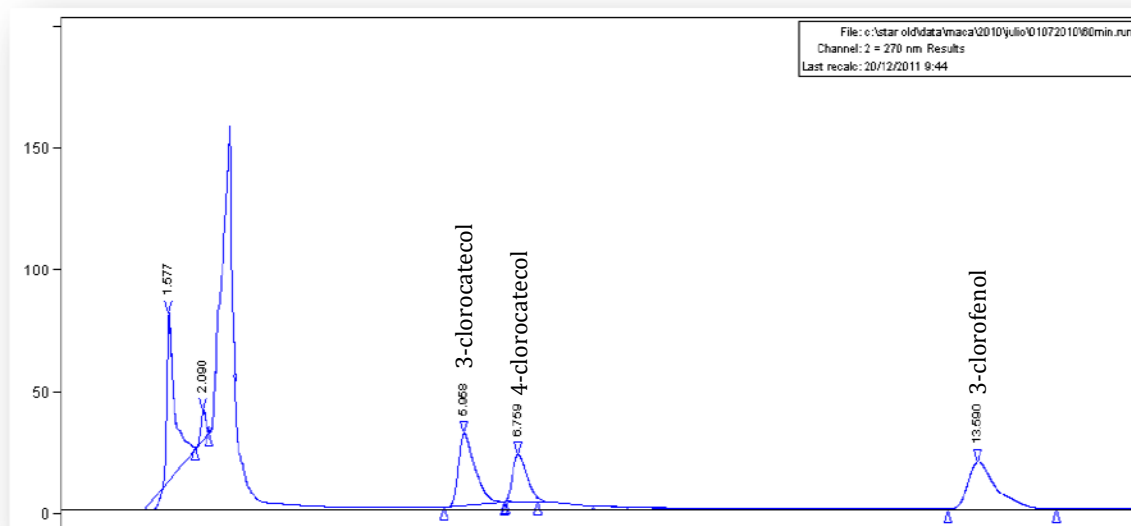


Figura 2.6. Cromatograma típico obtenido en el efluente de oxidación de 3-CP mediante HPLC.

En las reacciones de hidrodecloración catalítica, la concentración de clorofenol y de los productos de reacción (fenol, ciclohexanona y ciclohexanol) se determinó mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID), modelo GC 3900 de Varian. Se utilizó como fase estacionaria una columna capilar de alta polaridad (CP-Wax 52 CB, Varian), compuesta por polietilenglicol y construida en sílice fundida, con 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. La inyección de 1 μL de muestra se realizó mediante un inyector automático modelo 1177 (Varian). En la Tabla 2.3 se recoge el método optimizado para el análisis de las muestras.

Tabla 2.3. Método de análisis de muestras en el cromatógrafo de gases con detector FID.

Inyector	Split: 20			
	Temperatura: 150 °C			
	Caudal de gas portador (N ₂): 30 mLN·min ⁻¹			
Columna	T (°C)	Velocidad rampa (°C·min ⁻¹)	Tiempo de mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
	70		1,00	1,00
	240	15	4,67	17,00
Detector FID	Temperatura: 300 °C			
	Caudal de H ₂ : 30 mLN·min ⁻¹			
	Caudal de aire: 300 mLN·min ⁻¹			

En la Figura 2.7 se recoge el cromatograma obtenido en el análisis de los clorofenoles estudiados, en el que se puede apreciar la buena separación de los compuestos, así como sus tiempos de retención.

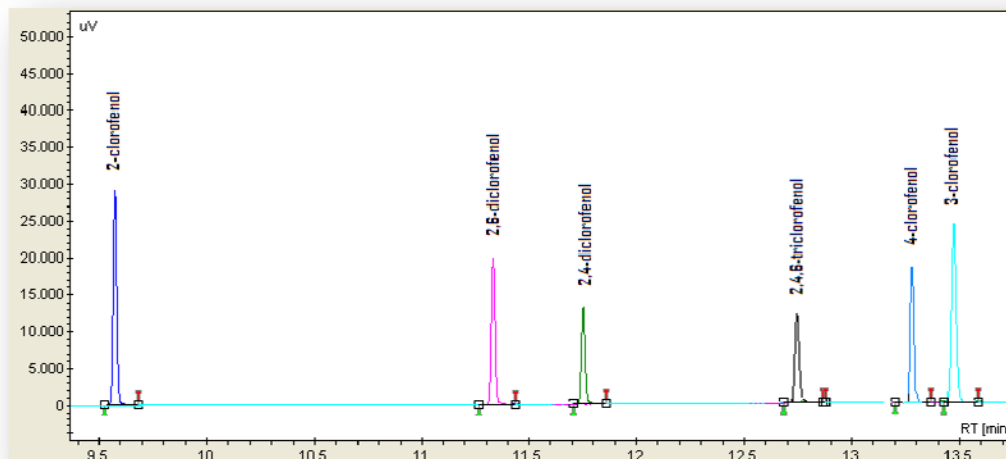


Figura 2.7. Cromatograma obtenido en el análisis de clorofenoles mediante GC/FID.

En las reacciones de hidrodecloración las muestras se analizaron también mediante HPLC utilizando los métodos anteriormente descritos para los ensayos de oxidación. De este modo, se validaron los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases.

Para la cuantificación de todos los compuestos tanto por HPLC como por GC-FID, se utilizó la relación existente entre el área del pico y la concentración del contaminante, que se obtuvo mediante calibración previa con disoluciones estándar del analito.

2.3.4. MEDIDA DE LOS COMPUESTOS DE CONDENSACIÓN DE ELEVADO PESO MOLECULAR

La oxidación avanzada de clorofenoles mediante Fenton tanto en fase homogénea como heterogénea, condujo a la formación de compuestos de condensación cuyo análisis no pudo realizarse mediante las técnicas de análisis habituales: cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID). Dichos compuestos de

condensación se encontraron en el medio de reacción en dos estados diferentes: en disolución y en suspensión.

2.3.4.1. Análisis de los compuestos de condensación presentes en disolución

El análisis de los compuestos de condensación que se encontraban en disolución en el medio de reacción se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC/MS). Las muestras acuosas fueron extraídas en un disolvente orgánico (n-hexano), y concentradas antes de su análisis con el objetivo de facilitar la detección de los compuestos de condensación. Esta técnica se ha empleado con éxito en anteriores trabajos de la bibliografía ([Vaidya y Mahajani, 2004](#), [Poerschmann, 2009](#)). El protocolo seguido en la extracción con n-hexano de las muestras de reacción se ilustra en la Figura 2.8 y se describe a continuación:

1. Se introdujo la muestra final de reacción en un embudo de extracción (80 mL). A continuación se adicionó 1 mL de n-hexano y la mezcla se agitó vigorosamente durante 2 minutos.
2. Se dejó reposar la mezcla hasta la separación de ambas fases y se separó la fase orgánica, volviendo a introducir la fase acuosa en el embudo de extracción. Dicho procedimiento se repitió cuatro veces.
3. Para concentrar el extracto obtenido se evaporó el n-hexano calentando la muestra a 40 °C hasta reducir el volumen a unos 0,5 mL.

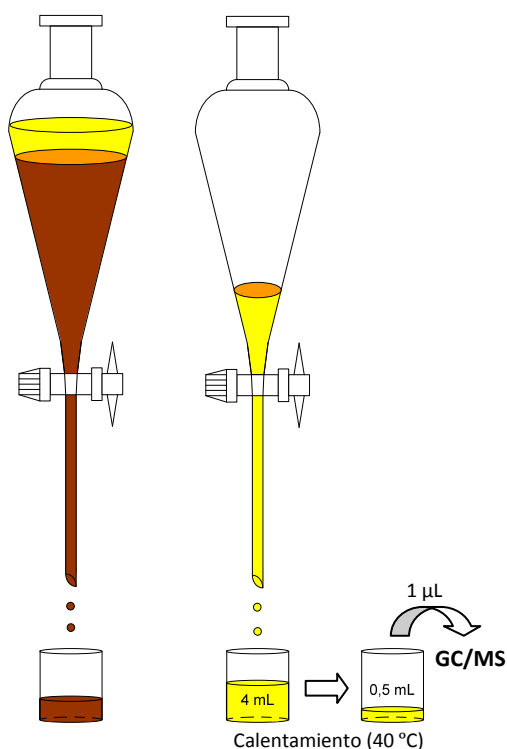


Figura 2.8. Esquema del procedimiento seguido en la extracción de los compuestos de condensación presentes en disolución en el medio de reacción.

El análisis del extracto concentrado obtenido se realizó a través de un cromatógrafo de gases con detector de masas, modelo Saturn 2100T GC/MS de Varian. Como fase estacionaria se empleó una columna Factor Four de Varian, de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. La inyección 1 µL de muestra se realizó manualmente empleando una jeringa de 5 µL de capacidad, suministrada por Hamilton. En la Tabla 2.4 se muestra el método optimizado para el análisis de las muestras.

Tabla 2.4. Método de análisis de muestras en el equipo de cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS).

Inyector	Splitless			
	Temperatura: 250 °C			
Columna	Caudal de gas portador (He): 1 mL·min ⁻¹			
	T (°C)	Velocidad rampa (°C·min ⁻¹)	Tiempo de mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
	50		1,00	1,00
	300	15	6,50	24,17
Detector Masas	Tiempo (min)		Masas observadas (uma)	
	0 – 5,00		No detecta ninguna masa	
	5,00 – 24,17		40 – 650	

Esta técnica permitió determinar de forma cualitativa los compuestos de condensación formados en la reacción mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos con los de la librería de espectros NIST 05 y con los correspondientes a patrones externos. La cuantificación de los compuestos se realizó a partir del análisis de patrones externos de compuestos con estructura química similar a los productos de condensación obtenidos. La Figura 2.9 recoge el cromatograma obtenido en el análisis de un efluente de oxidación de 2-CP, detallándose el espectro de masas de uno de los compuestos de condensación identificados.

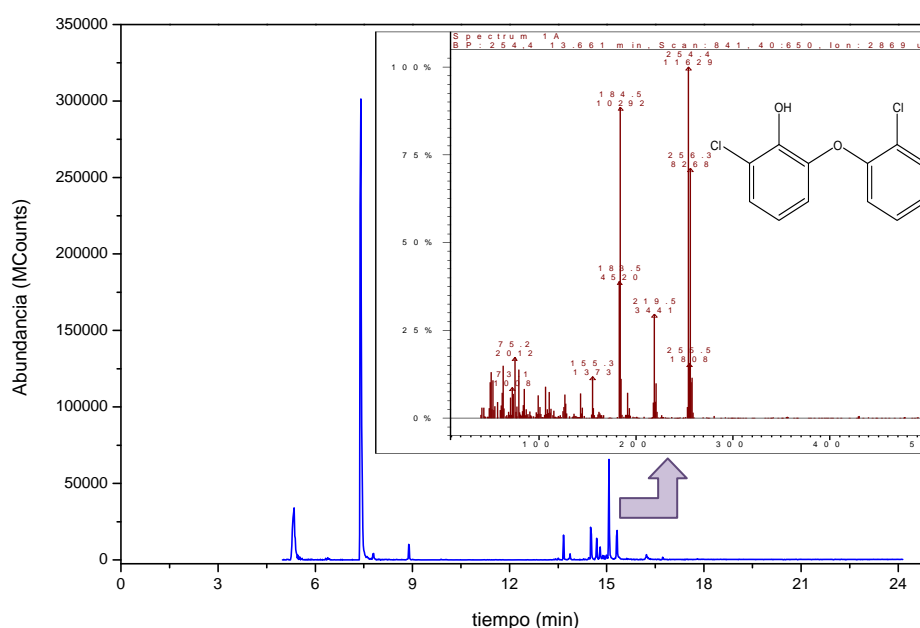


Figura 2.9. Cromatograma típico obtenido en el efluente de oxidación de 2-CP mediante GC/MS. Detalle del espectro de masas de uno de los compuestos de condensación identificados.

2.3.4.2. Análisis de los compuestos de condensación presentes en suspensión

En los experimentos de oxidación de clorofenoles llevados a cabo en condiciones subestequiométricas, tanto mediante Fenton homogéneo como heterógeno, tuvo lugar la formación de un sólido negruzco. Dicho sólido pudo ser fácilmente separado del medio de reacción mediante filtración en el caso de los experimentos realizados en fase homogénea, mientras que permaneció adsorbido en el catalizador en el caso de los llevados a cabo en fase heterogénea.

Los compuestos de condensación presentes en suspensión fueron analizados mediante Análisis Químico Elemental y Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) con el objetivo de determinar su composición elemental. En el caso del sólido obtenido en las reacciones de oxidación Fenton llevadas a cabo en fase homogénea, donde se pudo aislar el polímero, también se realizaron análisis adicionales mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con el objetivo de arrojar información acerca de su estructura.

En los efluentes de oxidación Fenton homogéneo de clorofenoles, el sólido formado durante la reacción se recuperó filtrando las muestras mediante un filtro de membrana de nylon de 0,45 μm de diámetro de poro, suministrado por Sigma-Aldrich. Posteriormente, el sólido fue secado durante 24 horas en una estufa modelo Memmert 600 a 60 °C. En el caso de los experimentos realizados en fase heterogénea, se analizó directamente el catalizador utilizado, ya que los compuestos de condensación permanecieron adsorbidos en el mismo. Para ello, el catalizador se separó del medio de reacción y se secó en estufa siguiendo el mismo procedimiento que el empleado en el caso del sólido formado mediante oxidación en fase homogénea.

La composición elemental (C, H, N y S) se determinó mediante un analizador LECO CHNS-932. Asimismo, el contenido en cloro y hierro de la muestra se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, empleando un espectrofotómetro TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert). En el apartado 2.4.2.2 se puede encontrar una descripción de ambas técnicas de análisis.

La estructura molecular del sólido se analizó mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con el equipo BRUKER AMX-300. Esta técnica se basa en el estudio del comportamiento de ciertos núcleos atómicos en presencia de un campo magnético. Como consecuencia de éste, se produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética adecuada. La disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las interacciones entre ambos. Así, la intensidad, forma y posición

de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular.

2.3.5. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y CLORUROS

Los ácidos orgánicos de cadena corta presentes en los efluentes de oxidación de clorofenoles, así como los cloruros obtenidos, tanto en la oxidación como en la hidrodecloración catalítica de clorofenoles, fueron analizados mediante un cromatógrafo iónico con supresor, modelo 790 Personal IC de Metrohm. Se utilizó como fase estacionaria una columna modelo Metrosep A Supp 5 y como fase móvil, una disolución tampón de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ de concentraciones 1,0 y 3,2 mM, respectivamente, con un caudal de $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, realizándose la supresión con H_2SO_4 diluido. La detección de los compuestos se realiza mediante medidas de conductividad y la concentración se determinó mediante calibrado previo teniendo en cuenta la relación entre el área del pico y concentración. En la Figura 2.10 se muestra un cromatograma típico obtenido con este equipo en el análisis de una muestra de reacción de oxidación.

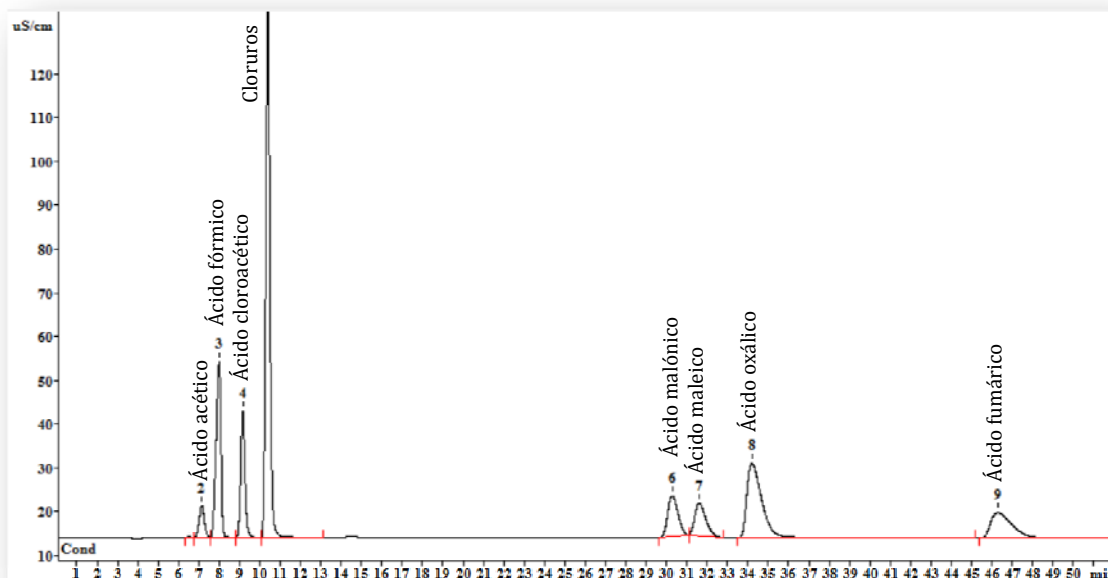


Figura 2.10. Cromatograma típico de una muestra de reacción de oxidación avanzada de clorofenol analizada mediante cromatografía iónica.

2.3.6. MEDIDA DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL

La concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución fue determinada mediante un Analizador de Carbono TOC-Vcsh, de Shimadzu, que mide la concentración de carbono total y carbono inorgánico, obteniendo por diferencia el carbono orgánico total.

El COT se determina oxidando la muestra con aire a 680 °C en un reactor de cuarzo en presencia de catalizador de Pt/Al₂O₃. El CO₂ formado en el proceso es cuantificado mediante un detector de infrarrojo. Por otro lado, para la determinación de carbono inorgánico, se inyecta una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual es acidificada con ácido fosfórico al 25%. En estas condiciones, el carbono inorgánico debido a los carbonatos o bicarbonatos, se transforma en CO₂, cuya concentración es de nuevo analizada en el detector de infrarrojo. Por diferencia, se obtiene la concentración final de carbono orgánico total.

2.3.7. DETERMINACIÓN DE LA ECOTOXICIDAD

Los test de toxicidad han ganado gran importancia en los últimos años y se han convertido en una herramienta muy útil para evaluar el impacto ambiental que puede ocasionar el vertido de ciertos efluentes acuáticos. La mayoría de los test químicos son útiles para determinar la concentración de tóxicos pero no reflejan el impacto biológico de los mismos. Por su parte, los test biológicos se han caracterizado por ser caros y requerir altas cantidades de muestra y elevados períodos de tiempo para obtener la respuesta tóxica de los organismos. Debido a esos inconvenientes, los ensayos que emplean bacterias se han convertido en los más utilizados debido a su rapidez, reproducibilidad y bajo coste. En este trabajo se empleó el test de inhibición de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* para determinar la toxicidad aguda de las muestras finales de reacción. Se trata de un método estandarizado descrito en la norma ISO 11348-3 (1998), y es también uno de los parámetros de contaminación contemplados por la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento de la Comunidad de Madrid.

El test de bioluminiscencia basado en la bacteria *Vibrio fischeri* ha sido reportado como el más sensible a una amplia gama de productos químicos en comparación con otras pruebas bacterianas, como inhibición de la nitrificación, respirometría, luminiscencia ATP e inhibición de enzimas (Parvez *et al.*, 2006). Este test muestra además una buena correlación con otros ensayos de toxicidad aguda (Dezwardt y Sloof, 1983; Kaiser y Palabrica, 1991; Padrtova *et al.*, 1998; Dalzell, 2002; Abbondazi, 2003) y ha sido muy utilizado para detectar la toxicidad en un amplio espectro de sustancias tóxicas.

El ensayo de toxicidad está basado en la utilización de una bacteria marina luminiscente, *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*), como indicador de la toxicidad. La reacción responsable de la emisión de luz involucra la oxidación de riboflavin fosfato reducido (FMNH₂) empleando oxígeno molecular como agente oxidante en presencia de un aldehído, obteniéndose emisión de luz verde-azulada cuya λ_{max} se sitúa en los 490 nm (Parvez *et al.*, 2006). La reacción es catalizada por la enzima luciferasa bacteriana. La Figura 2.11 esquematiza el proceso.

Una disminución en la luminiscencia supone una disminución en la respiración celular, y por lo tanto, implica inhibición metabólica. La reducción de la emisión de luz resulta proporcional a la toxicidad del compuesto ensayado.

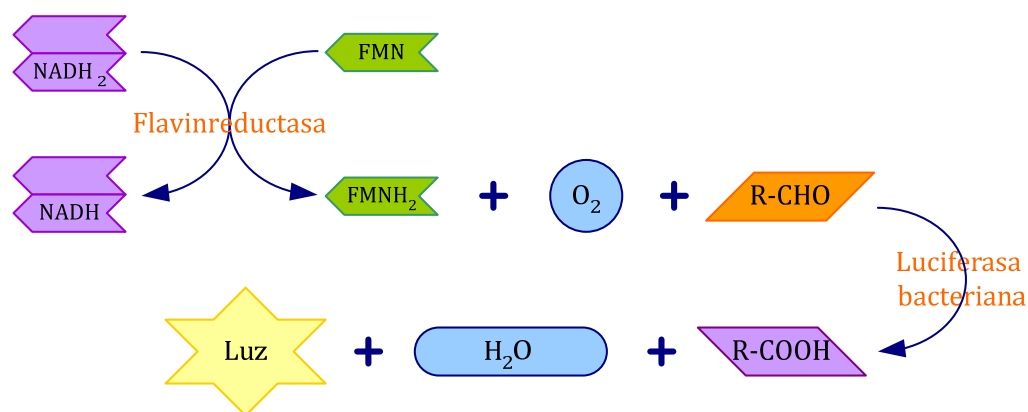


Figura 2.11. Esquema de la reacción de luminiscencia bacteriana.

La bioluminiscencia se midió en un fotomultiplicador Microtox M500 Analyzer. El ensayo se realizó a 15 °C, ajustando la salinidad de la muestra al 2% con NaCl y un pH entre 6 y 8; ya que un pH fuera de ese rango conlleva un efecto multiplicador de la toxicidad.

El procedimiento experimental aparece ilustrado en la Figura 2.12, y se describe a continuación:

1. El cultivo liofilizado de bacterias se reactivó con 1 mL de solución reconstituyente (agua destilada libre de tóxicos) para obtener una suspensión celular concentrada. Dicha suspensión celular se mantuvo a 5 °C.
2. El pH de la muestra a analizar se ajustó entre 6 y 8, adicionando la cantidad necesaria de una disolución de NaOH 0,1 M. Asimismo, se fijó su salinidad al 2% en NaCl mediante la adición de la cantidad adecuada de ajustador osmótico (NaCl al 22%).
3. La muestra se diluyó de manera sucesiva adicionando el volumen necesario de diluyente (NaCl al 2%) para obtener cinco diluciones con un contenido en la muestra a analizar del 0, 11'25, 22'5, 45 y 90% en volumen. Las cinco diluciones se mantuvieron a 15 °C en las celdas que el equipo de medida tiene habilitadas.
4. Se prepararon cinco cubetas con 0,5 mL de solución diluyente y 10 µL de suspensión concentrada de bacterias que fueron atemperadas a 15 °C. Se midió su valor de luminiscencia y éste se fijó como el 100% de cada una de ellas.
5. Las 5 diluciones preparadas de la muestra a analizar se pusieron en contacto con las bacterias atemperadas a 15 °C, de manera que la concentración final de la muestra en cada celda fue: 0, 5'625, 11'25, 22'5 y 45% en volumen. Se midió la luminiscencia de las bacterias, de cada una de las cubetas, a los 5 y a los 15 minutos de estar en contacto con la muestra.

A partir de los datos de luminiscencia obtenidos se calculó la dosis inhibitoria IC_{50} , definida como la dilución que hay que aplicar a la muestra para conseguir un efecto inhibitorio del 50%. Si la muestra tiene una concentración conocida y está formada por un único compuesto se puede determinar su EC_{50} . Dicho valor es inversamente proporcional a la toxicidad biológica de la muestra, que se expresa en unidades de toxicidad (U.T.). La relación entre EC_{50} , IC_{50} y U.T. viene dada por la Ecuación [2.3].

$$U.T. = \frac{C_0}{EC_{50}} = \frac{100}{IC_{50}} \quad [2.3]$$

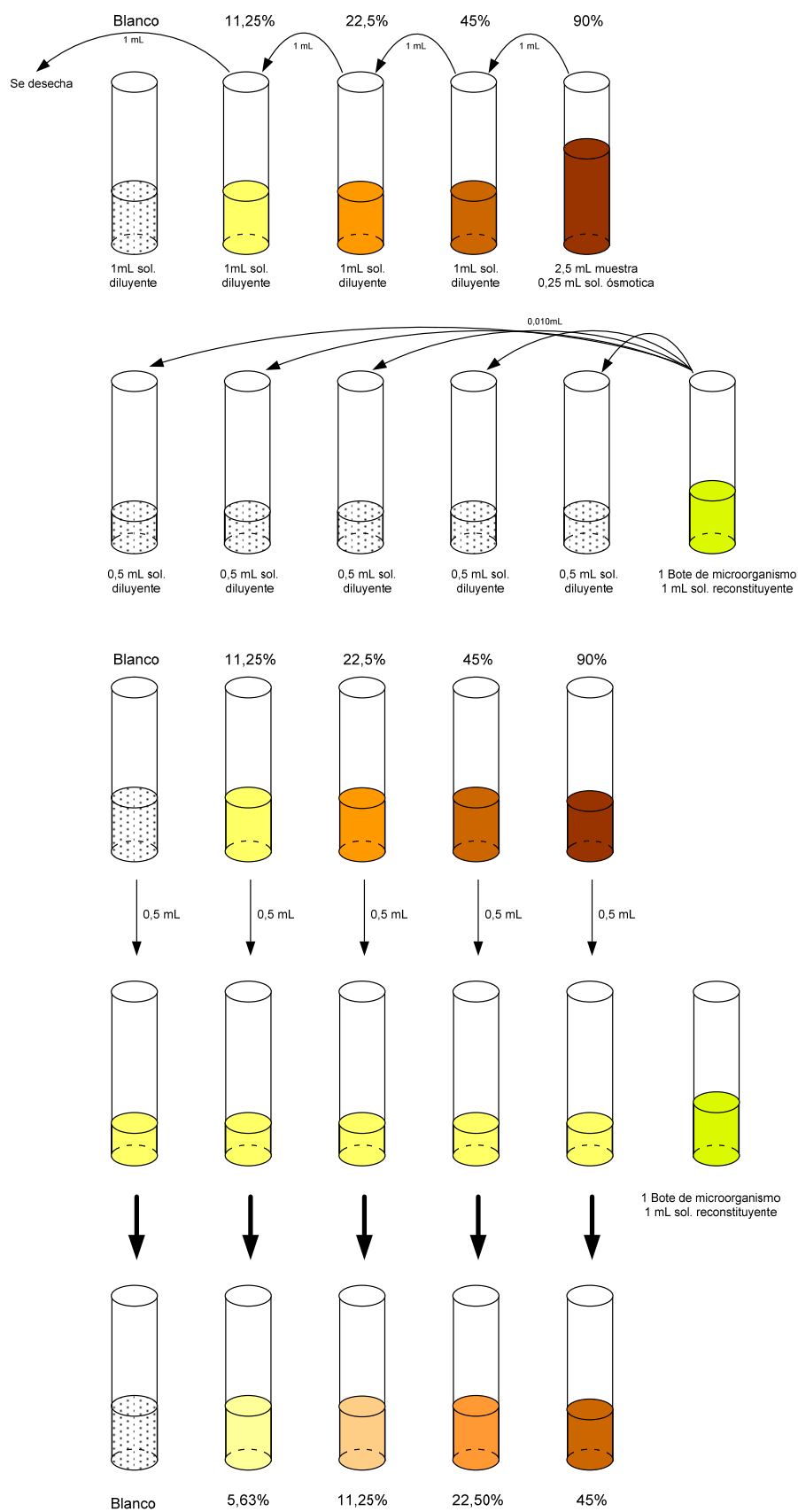


Figura 2.12. Procedimiento experimental del ensayo de ecotoxicidad Microtox (Azur Environmental).

2.4. CATALIZADORES

La oxidación avanzada mediante Fenton heterogéneo y la hidrodechloración catalítica de clorofenoles se llevaron a cabo empleando catalizadores preparados en el laboratorio. Dichos catalizadores son sistemas constituidos por un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre el que se depositó la fase activa de hierro, paladio o rodio, o combinaciones de los mismos, en función del tipo de tratamiento al que estuvieran destinados.

2.4.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En el presente trabajo se han preparado catalizadores mediante el método de impregnación a humedad incipiente. La metodología consiste en llenar todos los poros del soporte con una disolución de la sal precursora del metal correspondiente, con suficiente concentración para alcanzar en el catalizador final el valor de recubrimiento del metal deseado.

Para realizar la impregnación del soporte con la disolución de la sal precursora, fue necesario determinar previamente el volumen de retención de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de manera experimental. Para ello, una masa conocida de soporte se impregnó con agua destilada hasta alcanzarse “el punto de humedad incipiente”, en el que las primeras gotas de líquido empiezan a no ser retenidas por el soporte. A partir de este ensayo se calculó el volumen de retención de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como el cociente entre el volumen de agua retenida y la masa de soporte utilizada.

Una vez conocido el volumen de retención del soporte, se prepararon las disoluciones de las sales precursoras de los metales a impregnar. Estas disoluciones se prepararon teniendo en cuenta el volumen de retención y con una concentración adecuada para obtener el porcentaje en peso deseado del metal a impregnar en el catalizador final. La impregnación se realizó mediante la adición lenta de las mismas y una agitación frecuente para favorecer una buena distribución del metal en el catalizador.

Los catalizadores bimetálicos se prepararon utilizando una única disolución precursora con las sales de los dos metales a impregnar. De este modo, el proceso puede considerarse una “co-impregnación” de ambos metales.

Una vez impregnado el soporte con las disoluciones precursoras, éste fue sometido a una etapa de secado con el fin de eliminar el agua presente en los poros y conseguir con esto una fijación de la sal precursora sobre la alúmina. Para el proceso de secado, primero se mantuvo el catalizador a temperatura ambiente en un baño orbital (modelo Julabo SW-22) con una agitación de 200 rpm durante 2 horas y posteriormente, en estufa (Memmert 600) a 60 °C durante 12 horas.

Tras el proceso de secado, los catalizadores fueron sometidos a diferentes tratamientos de calcinación con el objetivo de estabilizar la fase activa en el soporte. Posteriormente, algunos de ellos se sometieron, también, a tratamientos de reducción. La calcinación de los catalizadores se llevó a cabo en una mufla (Horbesal 10-PR/200) a 200, 300 o 400 °C, según el caso, durante 4 horas en atmósfera de aire. La temperatura se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 2 °C·min⁻¹. El proceso de reducción de los catalizadores se realizó en un horno tubular (PID Eng & Tech, modelo EL) a temperaturas de 150, 250 o 350 °C, según el caso, durante 2 horas en atmósfera de hidrógeno (50 mL·N·min⁻¹).

En la Figura 2.13 se recogen de forma esquematizada los pasos seguidos en la preparación de los catalizadores utilizados en la presente Tesis Doctoral.

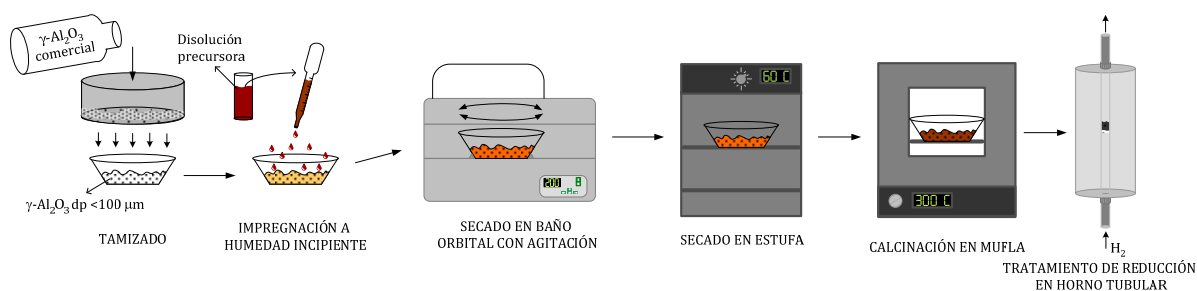


Figura 2.13. Esquema del método de preparación de los catalizadores desarrollados en esta Tesis Doctoral.

2.4.1.1. Catalizadores empleados en oxidación

Los catalizadores utilizados en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo se prepararon utilizando hierro como fase activa, siendo la sal precursora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en todos los casos. La Tabla 2.5 resume las condiciones de preparación y la nomenclatura de dichos catalizadores.

Tabla 2.5. Condiciones de preparación de los catalizadores utilizados en oxidación avanzada.

CATALIZADOR	FASE ACTIVA (% w/w)	T CALCINACIÓN (°C)	T REDUCCIÓN (°C)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fe (4%)	300	--
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			350

2.4.1.2. Catalizadores empleados en hidrodecloración catalítica y en la combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación

Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos para la hidrodecloración y posterior oxidación de clorofenoles. Las fases activas de dichos catalizadores fueron hierro, paladio o rodio, siendo las sales precursoras utilizadas para cada metal las que se indican a continuación:

- Hierro: nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- Paladio: cloruro de paladio (PdCl_2)
- Rodio: tricloruro de rodio (RhCl_3)

La Tabla 2.6 resume las condiciones de preparación y la nomenclatura de cada uno de los catalizadores ensayados.

Tabla 2.6. Condiciones de preparación de los catalizadores utilizados en hidrodecloración catalítica y en los procesos de combinación hidrodecloración catalítica–oxidación avanzada.

CATALIZADORES		FASE ACTIVA (% w/w)	T CALCINACIÓN (°C)	T REDUCCIÓN (°C)
MONOMETÁLICOS	Fe/ γ -Al ₂ O ₃	Fe (4%)	200	350
			300	
			400	
	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd (1%)	200	350
			300	
			400	
	Rh/ γ -Al ₂ O ₃	Rh (1%)	200	350
			300	
			400	
BIMETÁLICOS	Fe-Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Fe (4%) Pd (1%)	200	150
				250
				350
			300	150
				250
				350
			400	150
				250
				350
			200	150
				250
				350
			300	150
				250
				350
			400	150
				250
				350

2.4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Con el objetivo de correlacionar las propiedades físico-químicas de los catalizadores con su actividad catalítica, todos ellos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas de análisis. En la Tabla 2.7 se resumen todas las técnicas utilizadas junto con la información que proporcionan y el lugar en el que fueron realizadas.

Tabla 2.7. Técnicas de caracterización.

TÉCNICA	INFORMACIÓN SUMINISTRADA	LUGAR DE REALIZACIÓN
Adsorción-desorción de N₂	Área superficial, volumen y distribución de poros	Ingeniería Química (UAM)
Difracción de rayos X	Fases cristalinas del catalizador	SIIdI (UAM)
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Distribución de la fase activa y determinación del tamaño de partícula	Centro Nacional de Microscopía Electrónica
Espectroscopia Mössbauer	Naturaleza y distribución de tamaño de las partículas de hierro	Química-Física (UAM)
Análisis químico elemental	Composición química elemental de los catalizadores (C,H,N,S)	SIIdI (UAM)
Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	Contenido en fase activa de los catalizadores	SIIdI (UAM)
Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	Contenido en cloro de los catalizadores	SIIdI (UAM)
Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)	Concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador	SCAI (UMA)

2.4.2.1. Análisis estructural

Con el objetivo de obtener información acerca de la estructura de los catalizadores utilizados en el presente trabajo, se han empleado técnicas de adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia Mössbauer. A continuación, se describe brevemente el fundamento de estas técnicas y las condiciones de análisis.

Análisis de la estructura porosa

El área superficial de un catalizador se determina habitualmente por medio de la técnica de adsorción de gases a la temperatura de equilibrio. Para determinar la superficie se requiere el volumen de la monocapa de gas adsorbido (V_m), que se obtiene a partir de la isoterma de adsorción, esto es, la cantidad de gas adsorbido en un sólido a distintas presiones relativas de gas, manteniendo constante la temperatura. También es necesario conocer el volumen y superficie que es capaz de cubrir cada molécula. Una vez conocida esta información, lo más habitual es aplicar la ecuación BET (Ecuación [2.4]), de Brunauer, Emmett y Teller, (Brunauer *et al.*, 1938) que proporciona una medida de la superficie total aparente del catalizador.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad [2.4]$$

donde P es la presión parcial de gas que se adsorbe, P_0 es la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es una constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P .

La estructura porosa de los catalizadores se determinó a partir de la realización de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics Tristar 3020. Previamente, las muestras fueron desgasificadas durante 12 h a 150 °C en flujo de N_2 . Mediante la aplicación de la ecuación BET, se obtuvo la superficie específica. El área externa se calculó mediante el método t .

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica muy utilizada para la identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en un catalizador sólido. Los diagramas de difracción se obtienen mediante la medida de los ángulos en los que un haz de rayos X de una determinada longitud de onda es difractado por la muestra. El espaciado entre dos planos (hkl), que es la base de la

caracterización de fases y estructura de un material, está relacionado con el ángulo de difracción 2θ mediante la ley de Bragg (Ecuación [2.5]).

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad [2.5]$$

donde d es la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

La señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura y la intensidad de las líneas de difracción es función de la concentración de diferentes fases cristalinas. De este modo, mediante la comparación de las distancias interplanares se puede determinar la fase existente, tomando como referencia las correspondientes a los compuestos puros.

En este trabajo, la difracción de rayos X se empleó para identificar las distintas fases cristalinas existentes en el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en los catalizadores de hierro preparados y utilizados en oxidación. Para identificar estas fases, se consultaron las fichas PDF de la base de datos cristalográfica PDF-4 full file de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), correspondientes a compuestos puros. Asimismo, se determinó el tamaño medio de cristalito de los óxidos de hierro mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación [2.6]) (Scherrer, 1918). El análisis del perfil de las líneas de difracción se llevó a cabo con el programa Diffrac-AT (Analytical X-ray systems) para determinar la anchura a mitad de altura de los picos de difracción.

$$\Gamma = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{\tau} \cos\theta} \quad [2.6]$$

donde Γ es el tamaño de cristalito, K es la constante de Scherrer (que toma un valor medio de 0,9), λ es la longitud de onda del $K\alpha_1$ (1,5406 Å), β_{τ} (radianes) es la diferencia entre la anchura de pico a mitad de altura (B) y la anchura de pico instrumental (b), cuyo cálculo se ha llevado a cabo empleando Si como especie cristalina.

Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-5000, con geometría $\theta/2\theta$, con tubo de Cu (radiación $K\alpha$, 8,04 keV). El detector empleado (Sol-X de Broker) fue de Si-Li, de energías dispersivas. El

intervalo de barrido 2θ fue de 5 a 72° , con un incremento angular de $0,02^\circ$ y un tiempo de acumulación de 10 s.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) permite obtener información estructural y morfológica a nivel nanométrico. De este modo, es posible conocer la distribución de tamaño de las partículas metálicas en el catalizador, así como determinar un tamaño medio de partícula, lo que puede dar una idea de la dispersión metálica en el sólido. En esta técnica un haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada y transparente a los electrones. Tras atravesar la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada, que además, es aumentada con las lentes proyectoras y, finalmente, se proyecta sobre una pantalla fluorescente o película fotográfica.

Para llevar a cabo el análisis de las muestras, éstas se suspendieron en etanol. La dispersión de esta suspensión se realizó en ultrasonidos durante 10 minutos, depositándose la misma posteriormente en una rejilla de cobre recubierta con un polímero orgánico, que se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas. El análisis se realizó en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100HT, con una resolución de 0,25 nm, acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) INCA x-sight de Oxford Instruments, utilizado para realizar análisis químico elemental.

El diámetro medio de partícula de fase activa y la distribución de tamaños de la misma se realizó tras medir el diámetro de más de 200 partículas en cada muestra, mediante el software ImageJ 1.44i. El diámetro medio de partícula (\bar{d}_i) se determinó aplicando la Ecuación [2.7] (Krishnankutty *et al.*, 1995):

$$\bar{d}_i = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad [2.7]$$

donde n_i representa el número de partículas con un diámetro d_i .

Espectroscopia Mössbauer

Mediante la espectroscopia Mössbauer se obtiene información precisa acerca de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material sólido. Esta técnica se ha utilizado en el presente trabajo para estudiar la naturaleza y entorno de las especies de hierro presentes en los catalizadores, así como para conocer las propiedades magnéticas de los mismos.

La técnica está basada en el efecto Mössbauer, descubierto en 1957 por el científico del mismo nombre (Mössbauer, 1958). Dicho efecto se basa en la absorción-emisión elástica de radiación gamma. La fuente de excitación empleada es un isótopo radiactivo de un elemento que decae a un estado excitado del isótopo objeto de estudio, y que alcanza su estado fundamental por emisión de radiación gamma. La fuente utilizada frecuentemente es ^{57}Co difundido en una matriz de Rh, que por captura electrónica se transforma en ^{57}Fe en su estado excitado ($I=5/2$). Éste a su vez decae a su estado fundamental ($I=1/2$), directamente mediante emisión de radiación gamma de 136,3 keV, o bien pasando por un estado intermedio de $I=3/2$, con emisión de radiación gamma de 122 keV, para posteriormente pasar al estado nuclear no excitado, por emisión de radiación gamma de 14,4 keV. La radiación de 14,4 keV se usa en espectroscopia Mössbauer para evaluar los estados de oxidación y entornos eléctricos y magnéticos de los átomos de ^{57}Fe en la muestra problema. La abundancia natural del ^{57}Fe es del 2,19%. La absorción resonante sólo ocurre cuando la energía de transición entre el núcleo emisor y el receptor es exactamente la misma, lo que implica que para conseguir que se produzca es necesario modular por efecto Doppler la energía de la radiación.

Dado que los niveles energéticos en el núcleo se modifican debido a su entorno, en espectroscopia Mössbauer se consideran tres tipos diferentes de interacciones hiperfinas: desplazamiento isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y desdoblamiento magnético (H). El desplazamiento isomérico da información acerca de la densidad electrónica en el núcleo, y por tanto, de la valencia del átomo sonda (^{57}Fe), el desdoblamiento cuadrupolar informa de la simetría del campo eléctrico en el entorno nuclear, y por tanto, de su estado de coordinación, y el desdoblamiento magnético hiperfino, de la presencia de un

campo magnético local en la posición del núcleo. Estas tres interacciones, por separado o combinadas, son la principal característica de los espectros Mössbauer y suministran información de la naturaleza y entorno de las especies, en este caso de hierro, presentes en la muestra analizada.

Los espectros Mössbauer se realizaron a temperatura ambiente y a 77 K y fueron registrados en modo triangular en un espectrómetro convencional con fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Los espectros fueron analizados mediante un ajuste no lineal con el programa NORMOS y la calibración energética se realizó usando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ (6 μm).

2.4.2.2. Análisis químico

El análisis químico superficial de los catalizadores es fundamental para entender su comportamiento en la reacción catalizada, dado que ésta tiene lugar fundamentalmente en la superficie catalítica. Además, es necesario para determinar la posible lixiviación de la fase activa de los catalizadores, así como para conocer la posible existencia de compuestos adsorbidos en los mismos tras las reacciones catalizadas.

Análisis Químico Elemental

La composición elemental (C, H, N y S) de los catalizadores, antes y después de ser utilizados en reacción, se determinó mediante un analizador LECO CHNS-932. Esta técnica está basada en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa, donde las concentraciones obtenidas de CO_2 , H_2O y SO_2 son cuantificadas mediante analizadores basados en espectroscopia infrarroja. El N_2 formado durante el análisis se determina mediante un detector de conductividad térmica.

Determinación de la concentración de fase activa

El contenido en hierro, paladio y rodio de los catalizadores se determinó mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo, con detector de masas (ICP-MS). Se trata de una técnica de análisis inorgánico que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones desde porcentaje en peso hasta partes por millón. La técnica se basa en la excitación de un electrón, mediante un gas plasmógeno (Ar), desde su estado fundamental hasta un nivel energético superior, debida a la absorción de radiación electromagnética. El átomo así excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental emitiendo radiación cuya energía es característica de cada elemento en particular, lo que permite detectar simultáneamente diferentes elementos, y cuya intensidad es proporcional a la cantidad de dicho elemento en la muestra analizada. Para llevar a cabo el análisis, se digirió previamente la muestra con agua regia, analizándose el extracto obtenido.

Determinación de cloro adsorbido en los catalizadores

El contenido en cloro de la muestra se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, empleando un espectrofotómetro de TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert), equipado con una lámpara de tungsteno y un detector de Si (Li) de alta resolución. Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de la muestra mediante una fuente de rayos X. El análisis proporciona un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes en la muestra. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identificaron los elementos presentes e integrando cada uno de los perfiles elementales se obtuvieron sus proporciones másicas. La adición de un patrón de concentración conocida permitió cuantificar los elementos detectados.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica permite determinar la composición química de la superficie de una muestra, identificando los elementos presentes (a excepción del hidrógeno) pudiendo, además, determinar el estado de oxidación de los mismos. Está basada en el efecto fotoeléctrico de forma que al irradiar una muestra con fotones de energía superior a la energía de enlace de los electrones de sus átomos, dichos electrones salen del sólido con una energía cinética igual a la diferencia de energía entre el fotón y la energía de enlace del electrón. En este sentido, aunque los rayos X utilizados pueden penetrar unas pocas micras en una muestra sólida, sólo los electrones generados a unos pocos nanómetros de la superficie pueden salir del sólido. Este hecho se debe a que los fotoelectrones producidos en las capas más internas sufren colisiones inelásticas que provocan una pérdida de energía tal que no pueden abandonar la superficie del material. De esta forma, esta técnica es especialmente sensible para análisis químico superficial, proporcionando información química de las 5-10 primeras capas atómicas del sólido.

En este trabajo se ha empleado la técnica XPS para determinar el estado de oxidación de la fase activa de hierro en la superficie del catalizador. Los espectros fotoelectrónicos se obtuvieron utilizando un espectrómetro Physical Electronics, modelo ESCA 5701, equipado con un analizador hemisférico y operando con una fuente de rayos X no monocromática de Mg-K α ($h\nu = 1253,6$ eV). La deconvolución de los espectrogramas se realizó mediante el software "Multipak v8.2b".

2.5. TRATAMIENTO DE DATOS

Con el fin de descartar la formación de compuestos no identificados en el medio, se determinó el cumplimiento de los balances de carbono y cloro a lo largo de todas las reacciones, tanto en los tratamientos de oxidación como de hidrodecloración.

Balance de carbono: se relacionó la concentración de Carbono Orgánico Total (COT medido) de la muestra, con la suma de la concentración de carbono de

todos los compuestos orgánicos detectados en el medio de reacción (COT calculado) en un instante determinado (t):

$$BC(\%) = \frac{COT_{calculado(t)}}{COT_{medido(t)}} \times 100 \quad [2.8]$$

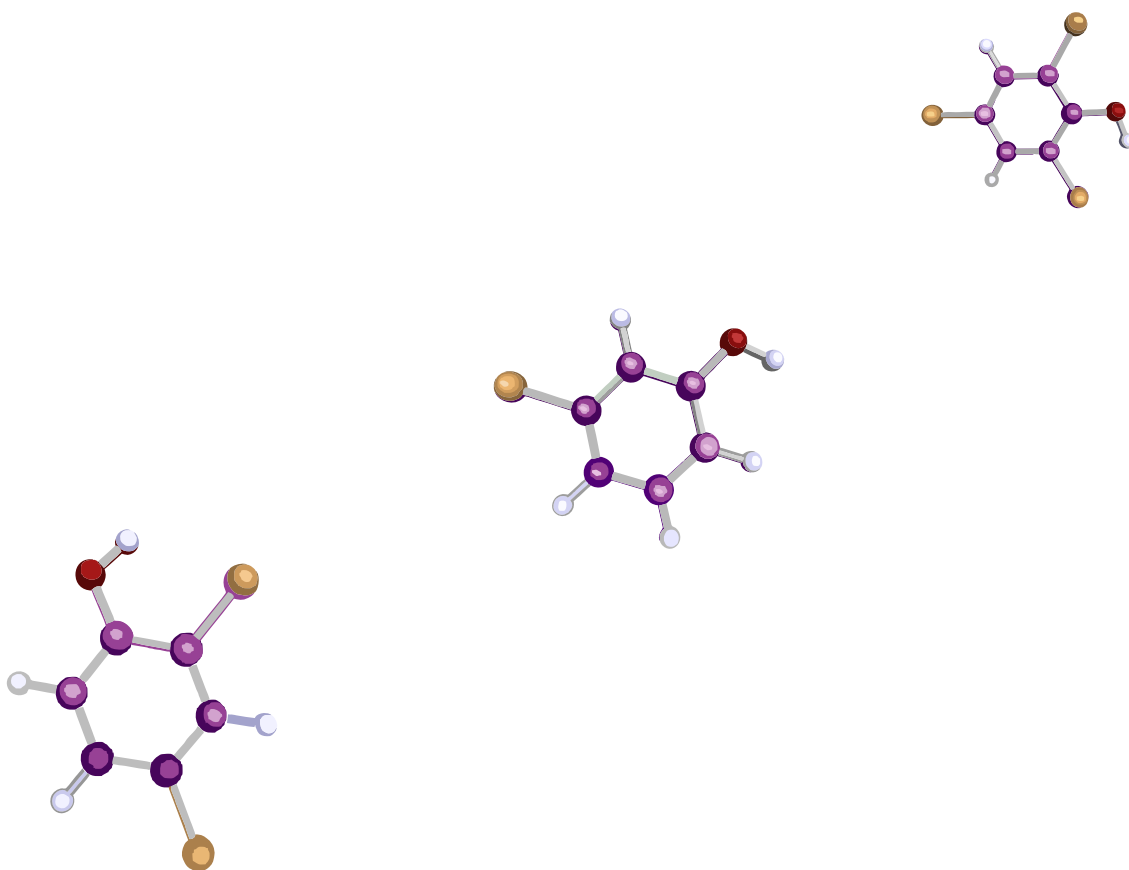
Balance de cloro: se relacionó la concentración de cloro (CCl) de la muestra inicial, con la suma de la concentración de cloro que proviene del clorofenol residual que no ha reaccionado, de los intermedios aromáticos clorados detectados, y de los cloruros determinados mediante cromatografía iónica a un tiempo determinado (t):

$$BCl(\%) = \frac{CCl_{CP(t)} + CCl_{int(t)} + \sum CCl_{(t)}^-}{CCl_{CP_0}} \times 100 \quad [2.9]$$

En los experimentos de hidrodecloración de clorofenoles se calcularon diversos parámetros que facilitan la posterior discusión de resultados. Concretamente, se determinaron la conversión de clorofenol (X_{CP}) y la selectividad (S_i) a los diferentes productos de reacción de acuerdo a las Ecuaciones [2.10] y [2.11], respectivamente.

$$X_{CP}(\%) = \frac{C_{CP(t)} - C_{CP_0}}{C_{CP_0}} \times 100 \quad [2.10]$$

$$S_i(\%) = \frac{C_{i(t)}}{C_{CP_0} - C_{CP(t)}} \times 100 \quad [2.11]$$



CAPÍTULO 3

Oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton





CAPÍTULO 3

Oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton

En este Capítulo se aborda el estudio del proceso Fenton aplicado a la oxidación de diversos clorofenoles presentes en disolución acuosa. Para ello, se comenzó estudiando la influencia de las condiciones de operación en la oxidación de un compuesto tipo, el 4-CP. Se analizó tanto la influencia de la dosis de H_2O_2 como la concentración de hierro en la distribución de intermedios producidos y en la extensión de la reacción, proponiéndose a partir de los resultados obtenidos un esquema de reacción y un modelo cinético.

En una segunda fase, el estudio se extendió a la oxidación de ocho clorofenoles. En este caso, y con el objetivo de profundizar en el conocimiento de la naturaleza de los intermedios formados en la oxidación de los diferentes clorofenoles, el proceso se realizó utilizando elevadas concentraciones iniciales de clorofenol y condiciones subestequiométricas de peróxido de hidrógeno. El objetivo de extender el estudio a un total de ocho clorofenoles fue determinar la influencia que ejercen el número y posición de átomos de cloro en la molécula de partida sobre el transcurso de la reacción de oxidación. Los ocho clorofenoles elegidos para llevar a cabo el estudio fueron aquellos más utilizados en la

actualidad y que además presentan una elevada solubilidad en agua, por lo que se detectan de manera más frecuente y en mayor concentración en los efluentes residuales industriales contaminados con este tipo de compuestos. De este modo, se estudió la oxidación mediante reactivo Fenton de los tres isómeros posibles de monoclorofenoles (2-CP, 3-CP y 4-CP), tres diclorofenoles (2,4-DCP, 2,6-DCP y 3,5-DCP) y dos triclorofenoles (2,4,5-TCP y 2,4,6-TCP).

Para completar el estudio, se determinó la eficacia del proceso en términos de reducción de la ecotoxicidad de los efluentes obtenidos tras la oxidación, relacionando la evolución de este parámetro con la dosis de peróxido de hidrógeno utilizada, y por tanto, con la naturaleza de los intermedios de reacción presentes en los mismos.

3.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA OXIDACIÓN FENTON DE 4-CLOROFENOL

Las condiciones de operación típicamente estudiadas en la oxidación de diversos contaminantes orgánicos mediante reactivo Fenton son la temperatura, el pH, la dosis de H_2O_2 o la concentración de hierro. En este estudio, se analizó la influencia de la dosis de H_2O_2 y la concentración de hierro en la oxidación de 4-CP, prestando especial atención a la distribución de los intermedios producidos, así como a la extensión de la reacción.

La dosis de peróxido de hidrógeno utilizada para llevar a cabo la reacción de oxidación es una de las variables que deben optimizarse de cara a implantar el proceso Fenton para el tratamiento de efluentes reales, ya que cualquier reducción en el consumo de este reactivo favorece la economía del proceso y su aplicabilidad al tratamiento de aguas. Ello se fundamenta en el hecho de que el peróxido de hidrógeno es, con mucho, el factor determinante en el coste de la oxidación mediante reactivo Fenton, constituyendo una contribución al mismo de más del 90% del coste total (Munter *et al.*, 2006).

Por su parte, el estudio de la influencia de la dosis de hierro resulta interesante considerando que una concentración muy elevada de metal daría lugar a la generación incontrolada de radicales, lo que reduciría el aprovechamiento

eficiente del oxidante (Kang *et al.*, 2002); mientras que una baja concentración de hierro ralentiza el proceso, haciéndolo poco viable para el tratamiento de aguas.

Todas las reacciones se realizaron a pH ácido ($\text{pH}_0 = 3$), valor establecido en bibliografía como el óptimo para llevar a cabo la oxidación Fenton (Basu y Wei, 1998; Kwon *et al.*, 1999; Pera-Titus *et al.*, 2004; Oliveira *et al.*, 2006). Asimismo, la temperatura de reacción se fijó en 50 °C, con el objetivo de llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas, y habitualmente empleadas para el tratamiento de efluentes industriales. Por otra parte, esta temperatura ha sido reportada en bibliografía como la más adecuada para el tratamiento de diversos contaminantes mediante el proceso Fenton, pues permite alcanzar velocidades razonables en las reacciones involucradas, así como reducir la dosis de peróxido de hidrógeno necesaria para lograr un elevado grado de mineralización de la materia orgánica presente en disolución (Zazo, 2004; Pignatello *et al.*, 2006; Sievers, 2011).

3.1.1. INFLUENCIA DE LA DOSIS DE H_2O_2

Como se ha explicado anteriormente, la cantidad de H_2O_2 utilizada en el proceso Fenton determina el coste del mismo. En este sentido, resulta fundamental comenzar analizando su influencia en la oxidación de 4-CP. Asimismo, es necesario tener en cuenta que una dosis de hierro elevada favorece que se produzcan reacciones competitivas o de terminación en las que los radicales se perderían reaccionando entre ellos o con el H_2O_2 , no siendo por tanto aprovechables para oxidar la materia orgánica (Ecuaciones [1.5] a [1.8]). De este modo, se estableció la concentración de hierro en $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, garantizando así una lenta descomposición del H_2O_2 y por lo tanto, una generación gradual de radicales, lo que mejora el aprovechamiento del H_2O_2 y facilita, por otra parte, el seguimiento de los intermedios generados en la oxidación.

Partiendo de estas premisas, se evaluó la influencia de la dosis de H_2O_2 en la oxidación de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4-CP variando la concentración de oxidante entre el 5 y el 100% de la cantidad estequiométrica teórica para la mineralización del 4-CP, tal como se muestra en la Tabla 3.1. La concentración de 4-CP se seleccionó en base a los valores de efluentes reales típicos que contienen clorofenoles, los cuales se

sitúan entre decenas y cientos de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, constituyendo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ un valor medio real (Maloney *et al.*, 1986; Flora *et al.*, 1994; Qin *et al.*, 2001; Ghaly *et al.*, 2001).

Tabla 3.1. Concentraciones de hierro y H_2O_2 empleadas en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

4-CP ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe^{3+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
100	1	17,2
		34,4
		68,8
		172
		344

Los resultados mostrados en la Figura 3.1 reflejan un aumento de la conversión de 4-CP cuanto mayor fue la dosis de H_2O_2 utilizada, lo que indica que la concentración de este reactivo resulta clave en la extensión de la reacción. De este modo, la completa eliminación de 4-CP tras 4 h de reacción sólo se obtuvo para concentraciones de H_2O_2 superiores al 50% de la cantidad estequiométrica. El elevado grado de eliminación de este compuesto aún cuando la dosis de H_2O_2 es inferior a la estequiométrica puede justificarse considerando que esta conversión no corresponde a la completa oxidación del contaminante, sino a una oxidación parcial del mismo para dar lugar a diversos intermedios de reacción.

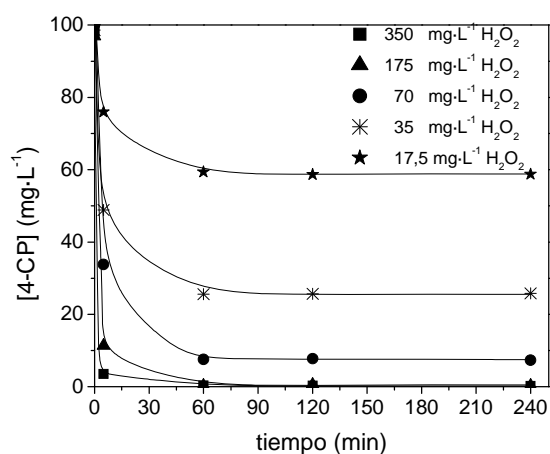


Figura 3.1. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la eliminación de 4-clorofenol ($[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los intermedios de reacción identificados en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton se pueden clasificar en dos grandes grupos: compuestos aromáticos y ácidos orgánicos de cadena corta. La concentración de H_2O_2 tuvo un efecto importante en la distribución de dichos intermedios, especialmente en la formación y degradación de los intermedios aromáticos detectados: 4-clorocatecol (4-CCA) y p-benzoquinona (BQ) (Figura 3.2).

La evolución del 4-CCA, principal intermedio aromático detectado durante la reacción, sufrió cambios importantes en función de la concentración de oxidante. De esta forma, su concentración fue en aumento con el tiempo de reacción para dosis de H_2O_2 inferiores al 20% ($35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), mientras que el empleo de dosis superiores a este valor condujo a un máximo en su concentración durante los primeros minutos de reacción. A partir de este máximo, la concentración de 4-CCA fue disminuyendo con el avance de la reacción, aunque sólo se alcanzó su total eliminación al final del proceso cuando se trabajó con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Por el contrario, la BQ sólo fue detectada al emplearse concentraciones de agua oxigenada inferiores al 10% de la cantidad estequiométrica, condiciones en las que alcanzó un máximo de concentración en los primeros 30 minutos de reacción, siendo degradada por completo en los minutos posteriores.

Estos resultados permiten deducir que la formación de 4-CCA se encuentra muy favorecida respecto a la formación de BQ. Este hecho se relaciona con la preferencia de ataque de los radicales hidroxilo hacia la posición *orto*- del anillo aromático. Asimismo, el 4-clororesorcinol, producto formado mediante la hidroxilación del anillo en la posición *meta*-, tan sólo se detectó en trazas al emplear un 5% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , lo cual indica que el ataque de los radicales hidroxilo en esta posición no se encuentra favorecido en las condiciones de reacción empleadas. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por diversos autores en la oxidación de compuestos fenólicos. Así, por ejemplo, Zazo (2004) observó que la formación de resorcinol se ve desfavorecida durante la oxidación de fenol con reactivo Fenton, resultando el catecol el intermedio aromático mayoritario y apareciendo la BQ en concentraciones significativamente inferiores a éste último.

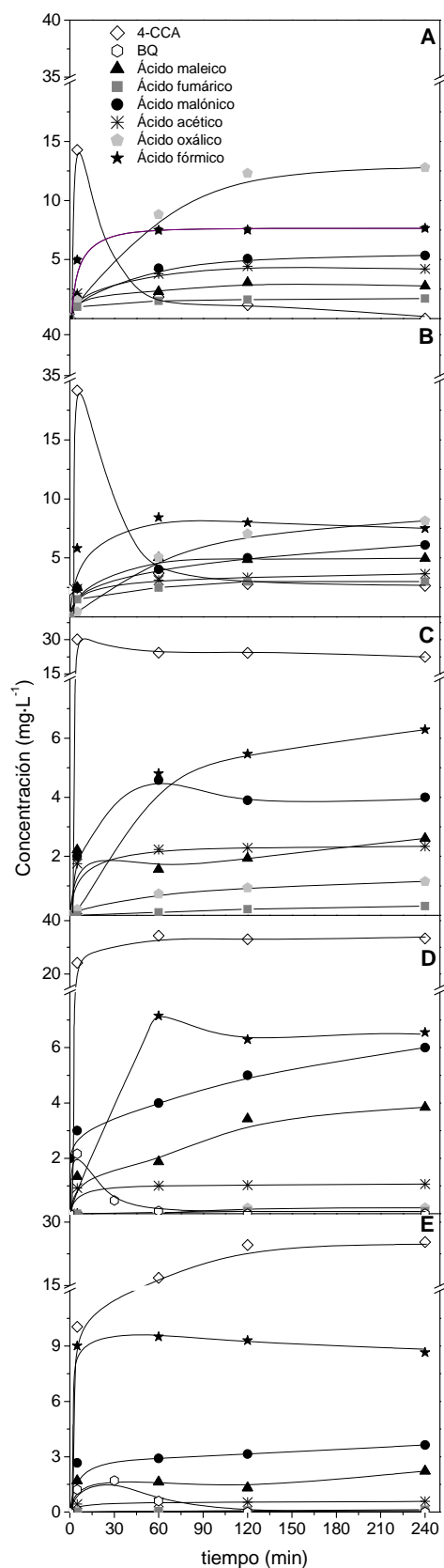


Figura 3.2. Influencia de la dosis de H₂O₂ en la formación de intermedios durante la oxidación de 4-CP ([4-CP]₀ = 100 mg·L⁻¹; [Fe³⁺]₀ = 1 mg·L⁻¹; [H₂O₂]₀: A: 344 mg·L⁻¹; B: 172 mg·L⁻¹; C: 70 mg·L⁻¹; D: 35 mg·L⁻¹; E: 17 mg·L⁻¹).

La utilización de bajas concentraciones de hierro y agua oxigenada permitió observar el avance de la reacción en lo que a la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta se refiere. Cuando se empleó el 5% de la concentración estequiométrica de H_2O_2 (Figura 3.2 E), se obtuvo una baja concentración de ácidos orgánicos. En estas condiciones, los únicos ácidos detectados fueron maleico, malónico, acético y fórmico. La presencia de estos ácidos en el medio de reacción cuando se utilizó la menor dosis de H_2O_2 parece corresponder a la oxidación de ácido maleico, producto resultante de la apertura del anillo aromático (Zazo, 2004).

A pesar de que no apareció en concentraciones que permitieran su cuantificación, cabe ser destacada la presencia de un ácido clorado: el ácido cloroacético. Este ácido no ha sido comúnmente reportado en la bibliografía como producto de oxidación formado en la oxidación de clorofenoles, probablemente debido a que su formación suele ser muy escasa, siendo totalmente eliminado en el transcurso del proceso. A pesar de este hecho, algunos autores también han observado su formación en la oxidación de policlorofenoles (Detomaso *et al.*, 2003).

El aumento de la dosis de H_2O_2 dio lugar a la aparición de ácido oxálico, el cual presentó un comportamiento diferente al resto de ácidos. Mientras que la evolución de los mismos apenas se vio modificada al variar la dosis de H_2O_2 , la concentración obtenida de ácido oxálico aumentó notablemente a medida que se incrementó la dosis de este reactivo. Ello se debe a que este ácido, que parece formarse a partir de la oxidación de los ácidos maleico y malónico, no es posteriormente oxidado a CO_2 , como el resto de ácidos, lo cual hace que su concentración aumente al incrementarse la dosis de oxidante. El refractario comportamiento del ácido oxálico a la oxidación mediante reactivo Fenton en estas condiciones de operación ha sido reportado en anteriores trabajos de la literatura (Chamarro *et al.*, 2001; Zazo, 2004). Su total eliminación mediante este proceso ha sido recientemente descrita por Zazo *et al.*, (2011), quienes demostraron que este ácido puede ser totalmente oxidado al operar a temperaturas superiores a 120 °C.

Los resultados obtenidos en la evolución de los intermedios aromáticos y de los ácidos orgánicos de cadena corta durante el transcurso de la reacción de

oxidación permiten concluir que la velocidad de eliminación de los productos aromáticos es significativamente superior a la de los ácidos. Estos resultados son coherentes con los reportados por Zazo *et al.*, (2005), quienes obtuvieron constantes cinéticas de oxidación muy superiores (hasta tres órdenes de magnitud) para los compuestos aromáticos frente a las obtenidas para los ácidos orgánicos. La mayor velocidad de oxidación de los productos aromáticos mediante reactivo Fenton se relaciona con su capacidad de reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} (Chen y Pignatello, 1997), lo cual aumenta significativamente la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, y por tanto, la velocidad de oxidación.

En la Figura 3.3 se recoge la conversión alcanzada de H_2O_2 para los ensayos realizados variando la dosis inicial de este reactivo. Como se puede observar, el grado de conversión aumentó al disminuir la dosis de oxidante, alcanzándose la descomposición completa de H_2O_2 para dosis inferiores al 50% de la cantidad estequiométrica. Alcanzar la completa conversión del oxidante durante el proceso Fenton es fundamental de cara a su aplicación al tratamiento de aguas residuales, ya que como se ha comentado anteriormente, la cantidad de H_2O_2 utilizada determina el coste del tratamiento. Además, ha de tenerse en cuenta que este reactivo presenta cierta ecotoxicidad ($\text{EC}_{50} = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), por lo que su presencia en el efluente de vertido tampoco sería deseable desde el punto de vista ambiental.

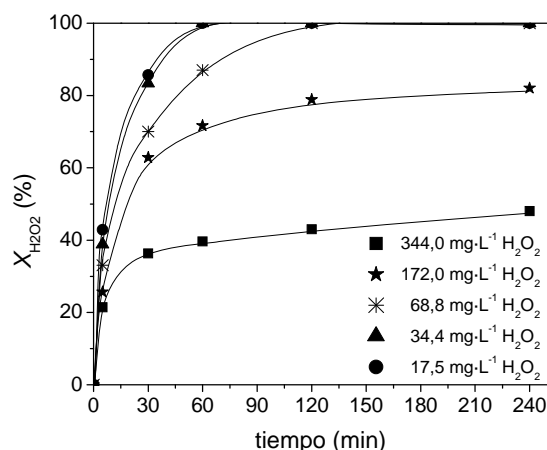


Figura 3.3. Conversión de H_2O_2 durante la oxidación de 4-clorofenol para las diferentes concentraciones iniciales de oxidante ($[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

La concentración de H_2O_2 influyó drásticamente en la mineralización de COT alcanzada tras 240 minutos de reacción (Figura 3.4). El aumento en la

concentración de H_2O_2 por encima del 50% de la cantidad estequiométrica produjo un incremento importante en la degradación del COT, no apreciándose mineralización alguna del efluente con dosis inferiores a ese valor. Estos resultados contrastan con la eliminación de 4-CP, ya que se alcanzó una considerable conversión del contaminante, incluso cuando se trabajó con bajas dosis de H_2O_2 . Por tanto, la eficacia del proceso Fenton para el tratamiento de este tipo de contaminantes no puede ser estimada únicamente en términos de eliminación del compuesto inicial, ya que ésta no implica la oxidación completa del COT.

La Figura 3.4 muestra el COT presente en el medio de reacción (COT medido) y el cuantificado a partir de los productos de reacción identificados (COT calculado) para las cinco dosis de H_2O_2 utilizadas, así como el balance de cloro a lo largo de la reacción. Como se puede observar, la máxima diferencia entre el COT presente en el medio y el calculado a partir de los productos de reacción se obtuvo al emplear un 20% de la concentración estequiométrica de H_2O_2 , ya que en estas condiciones apenas se produjo mineralización de la materia orgánica y, sin embargo, la transformación de 4-CP fue muy importante, lo que conllevó la formación de una elevada concentración de intermedios de reacción no identificados. Para elevadas dosis de H_2O_2 , la diferencia entre el COT presente en el medio y el calculado a partir de los productos detectados disminuyó al avanzar la reacción, debido a la oxidación completa que sufrió una proporción considerable del COT.

La naturaleza clorada de los intermedios de reacción no identificados fue corroborada por el balance de cloro representado en la Figura 3.4. En este caso, el descuadre en el balance de cloro aumentó al incrementarse la cantidad de agua oxigenada empleada. Cuando se empleó un 5% de la cantidad estequiométrica fue posible identificar todo el cloro inicial, ya que en este caso la eliminación de 4-CP fue baja y dio lugar a la formación de una importante cantidad de 4-CCA, pudiendo ser el cloro fácilmente cuantificado. Sin embargo, al trabajar con elevadas dosis de oxidante, los únicos compuestos clorados detectados en la reacción (4-CP y 4-CCA) fueron eliminados del medio, y la concentración de cloruro formado no permitió cerrar el balance de cloro.

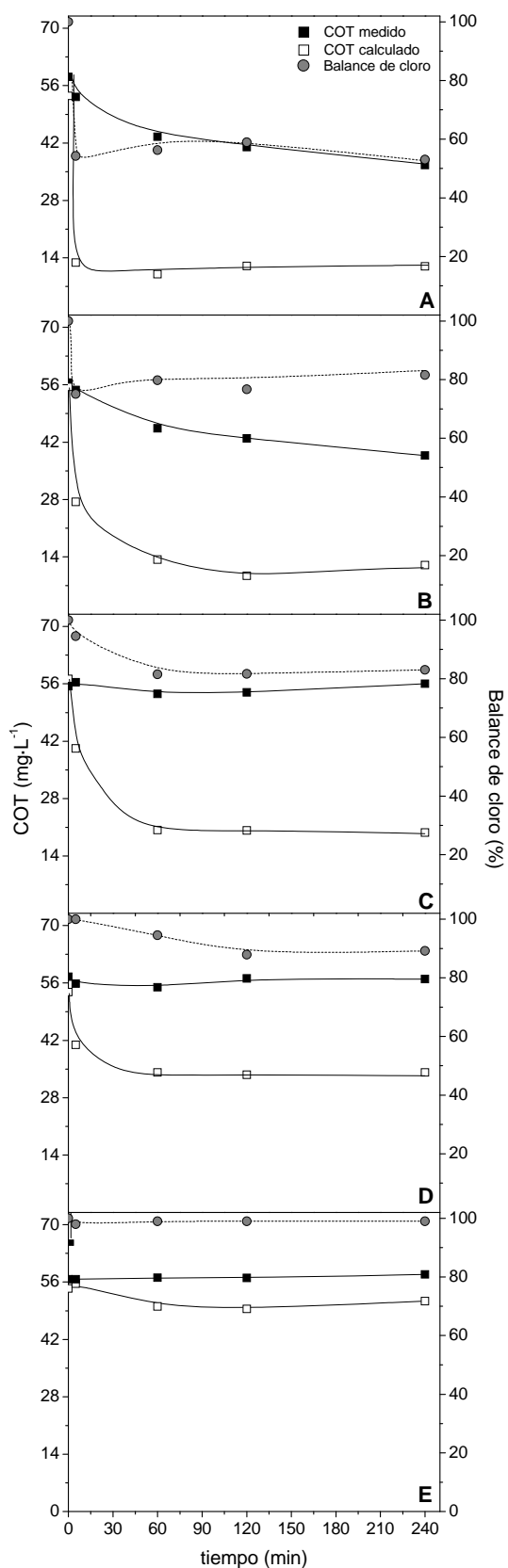


Figura 3.4. Influencia de la dosis de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: A: $344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; B: $172 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C: $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; D: $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; E: $17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en el COT medido y el calculado y en el balance de cloro ($[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.1.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO

Los resultados obtenidos en el apartado anterior pusieron de manifiesto que el empleo de la dosis estequiométrica de H_2O_2 y una baja concentración de Fe^{3+} permite alcanzar la total eliminación del 4-CP y de los intermedios aromáticos identificados, pero da lugar a la formación de una cantidad importante de compuestos orgánicos clorados no identificados, así como, a bajas tasas de mineralización del efluente y de descomposición del H_2O_2 . Por tanto, dichas condiciones no son las adecuadas para llevar a cabo la oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton. El aumento de la concentración de hierro incrementaría la descomposición del H_2O_2 y por tanto, la mineralización del efluente. Con este objetivo, se estudió la influencia de la dosis de hierro en la oxidación de 4-CP con reactivo Fenton, modificando la concentración inicial de metal entre 1 y 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y empleando en todos los casos la concentración estequiométrica de H_2O_2 (344 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) necesaria para oxidar completamente el 4-CP, tal como resume la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Concentraciones de hierro y H_2O_2 empleadas en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

4-CP ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe^{3+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
100	1	344
	10	
	20	

La Figura 3.5 muestra la evolución de 4-CP en función de la concentración de hierro empleada. El aumento de la dosis de hierro de 1 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ permitió incrementar la velocidad de eliminación del clorado, no observándose diferencias significativas cuando dicha dosis se aumentó hasta 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por tanto, el proceso Fenton resultó eficaz para la eliminación de 4-CP, pues con todas las dosis de hierro ensayadas se alcanzó una eliminación completa del contaminante tras 240 minutos de reacción.

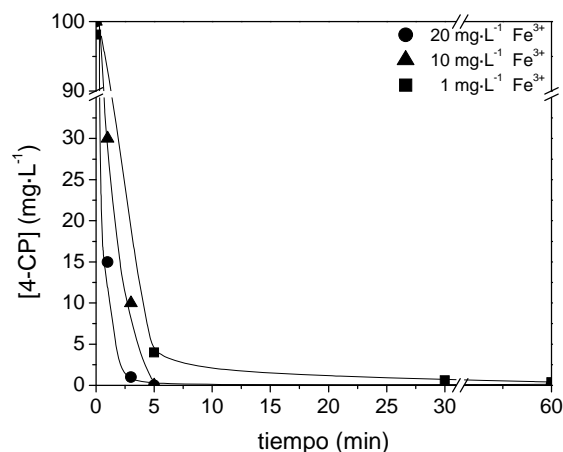


Figura 3.5. Influencia de la dosis de hierro en la eliminación de 4-clorofenol ($[4\text{-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Como se muestra en la Figura 3.6, la variación en la dosis de hierro empleada dio lugar a cambios importantes en la distribución de los productos de reacción. A diferencia de lo sucedido al emplear condiciones subestequiométricas de H_2O_2 , el 4-CCA fue el único subproducto aromático detectado, observándose un máximo en su concentración durante los primeros minutos de reacción cuando se utilizaron las dosis de hierro más bajas. La utilización de altas concentraciones de hierro, donde se generan gran cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$, no permitió detectar este intermedio, lo cual indica que, en estas condiciones, el 4-CCA fue oxidado en los primeros instantes de reacción. La ausencia de BQ en estas reacciones es coherente con los resultados obtenidos en el apartado anterior, en el que se evidenció que la formación de 4-CCA se encuentra muy favorecida respecto a la formación de BQ. En este sentido, los productos finales de reacción fueron, en todos los casos, ácidos orgánicos de cadena corta.

Los ácidos orgánicos de cadena corta fueron detectados para todas las dosis de hierro empleadas, aunque su distribución se vio notablemente afectada por la concentración de metal. El empleo de la menor dosis de hierro condujo a la formación de una variedad de ácidos orgánicos, incluyéndose entre estos, los ácidos maleico, fumárico y malónico, los cuales se obtienen al producirse la ruptura del anillo aromático. El aumento de la dosis de hierro hasta $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ permitió oxidar completamente dichos ácidos en los estadios iniciales de la reacción, ya que éstos no fueron detectados en la primera muestra extraída del medio (5 minutos). En estas condiciones de operación, los ácidos presentes en el

medio de reacción fueron fórmico, acético y oxálico, los cuales como se comentó anteriormente, parecen obtenerse a partir de la oxidación de los ácidos maleico y malónico.

La concentración de ácido oxálico obtenida fue siempre superior a la del resto de productos de reacción, observándose una mayor producción de este compuesto conforme se aumentó la dosis de metal. La concentración de dicho ácido aumentó en todos los casos con el tiempo de reacción, no observándose degradación del mismo en ninguno de los experimentos realizados, lo cual resulta coherente con el marcado carácter refractario de este compuesto para el tratamiento mediante oxidación Fenton. Los ácidos acético y fórmico mostraron, sin embargo, un comportamiento típico de los intermedios de reacción, alcanzando un máximo de concentración a partir del cual fueron degradados. Ambos ácidos siguieron una tendencia similar, aunque la concentración de ácido fórmico fue ligeramente menor para todas las dosis de hierro empleadas.

En definitiva, los resultados obtenidos indican que mientras los ácidos, maleico, fumárico, malónico, acético y fórmico constituyen intermedios de reacción susceptibles de ser oxidados cuando se utilizan elevadas concentraciones de H_2O_2 y hierro, el ácido oxálico constituye un producto refractario a la oxidación mediante reactivo Fenton en las condiciones de operación empleadas en este trabajo.

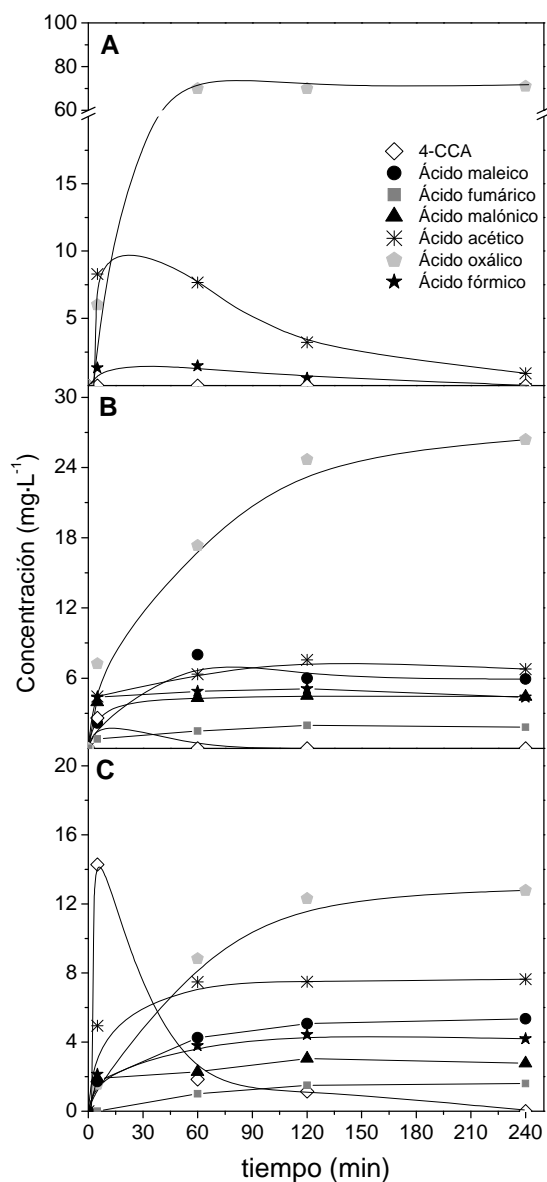


Figura 3.6. Influencia de la dosis de hierro en la evolución de los productos de reacción con la cantidad estequiométrica de H₂O₂ (A: 20 mg·L⁻¹; B: 10 mg·L⁻¹; C: 1 mg·L⁻¹) ([4-CP]₀ = 100 mg·L⁻¹).

La Figura 3.7 muestra la conversión de H₂O₂ a lo largo de la reacción en función de la dosis de hierro utilizada. La velocidad de descomposición de este reactivo se vio especialmente afectada por la concentración de hierro, particularmente en los primeros minutos de reacción. En estos primeros instantes, la elevada velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno se relaciona también directamente con la presencia de compuestos aromáticos y su capacidad de reducir el Fe³⁺ a Fe²⁺ (Chen y Pignatello, 1997). Únicamente la mayor concentración de hierro dio lugar a la descomposición completa del agua

oxigenada a las 4 horas de reacción. Esto implica que la cantidad de hierro utilizada fue suficiente para asegurar una descomposición gradual y relativamente rápida del H_2O_2 en el proceso. No obstante, ha de tenerse en cuenta que cantidades elevadas de hierro conducen inevitablemente a una mayor velocidad de descomposición del H_2O_2 pero, generalmente, también dan lugar a un aprovechamiento menos eficaz de este reactivo debido a la generación incontrolada de radicales, lo que reduciría el aprovechamiento eficiente del oxidante (Kang *et al.*, 2002). Por ello, resulta indispensable evaluar la eficiencia en su consumo en términos de conversión de H_2O_2 frente a conversión de COT, tal como se recoge en la Figura 3.8. En este sentido, cabe ser destacado el hecho de que, a pesar de que todos los ensayos se realizaron utilizando la concentración estequiométrica de H_2O_2 , no se logró la mineralización completa del COT para ninguna de las dosis de hierro utilizadas. Los resultados mostrados en la Figura 3.8 son coherentes con la anterior hipótesis, disminuyendo sensiblemente la eficacia en el consumo de H_2O_2 al incrementarse la dosis de hierro. A pesar de este hecho, la dosis de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se descartó como alternativa real para el tratamiento de un efluente con una concentración de 4-CP de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ya que la velocidad en la descomposición del oxidante resultó demasiado baja, no dando lugar a una mineralización significativa del efluente. Por su parte, la pérdida de eficiencia obtenida al emplear $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro no fue muy significativa, siendo la dosis que permitió alcanzar una mayor conversión de COT.

El hecho de que ninguna de las dosis de hierro utilizadas diera lugar a la completa eliminación de COT se relaciona directamente con el tipo de radicales generados en el proceso. Como se explicó en la introducción, los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) son los principales agentes oxidantes de los compuestos orgánicos. No obstante, en el ciclo de oxidación-reducción del hierro también se forman radicales perhidroxilo ($\cdot\text{OOH}$) los cuales presentan una menor capacidad de oxidación en estas condiciones de operación (Pliego, 2012), lo que provoca que a pesar de alcanzarse la total descomposición de H_2O_2 , no se logre la total mineralización del COT.

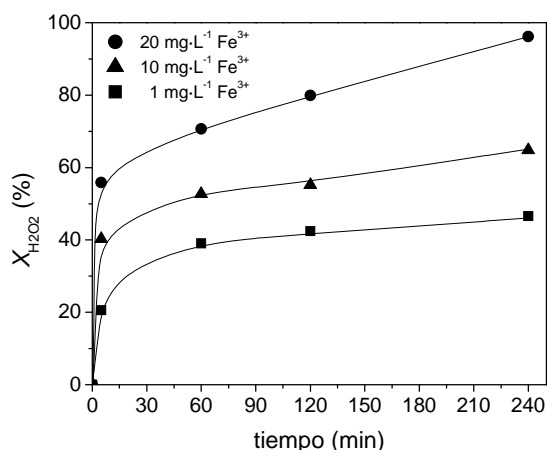


Figura 3.7. Influencia de la dosis de hierro en la conversión de H_2O_2 durante la oxidación de 4-clorofenol ($[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

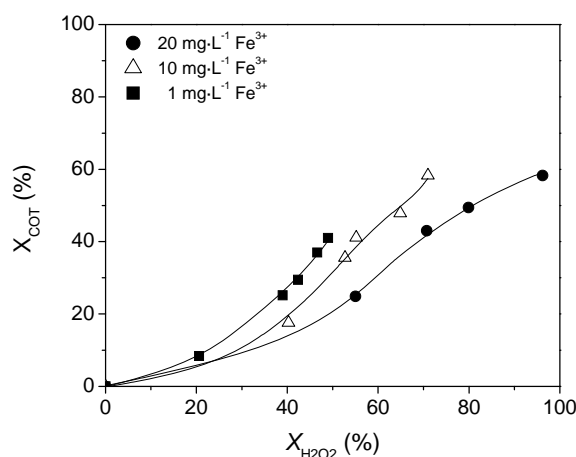


Figura 3.8. Evolución de la conversión de COT frente a la conversión de oxidante en función de la dosis de hierro durante la oxidación de 4-CP ($[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

La dosis de hierro tuvo también gran influencia en el carbono orgánico calculado a partir de los productos de reacción identificados. La Figura 3.9 muestra que en todos los casos se produjo un alto descuadre entre el COT medido y el calculado, que resultó ser más importante en los primeros minutos de reacción, reduciéndose con el avance de la misma, especialmente para elevadas dosis de hierro. Dicha tendencia también se observó en el balance de cloro, el cual mostró el mayor descuadre al utilizar la dosis de hierro más baja. Las diferencias observadas en los balances de carbono y cloro ponen de manifiesto la formación de intermedios orgánicos clorados no identificados en la oxidación del 4-CP. Dichos

subproductos parecen ser oxidados a ácidos carboxílicos de cadena corta al emplear las condiciones más severas, mientras que permanecieron en el medio al disminuir la dosis de metal.

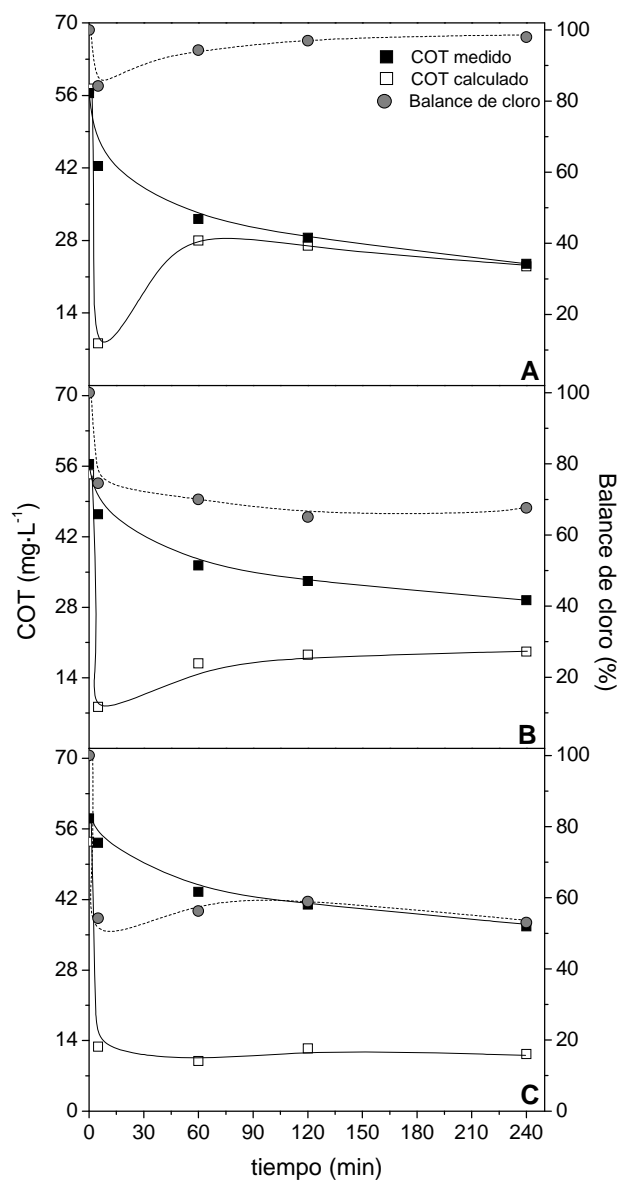


Figura 3.9. Influencia de la dosis de hierro ($[\text{Fe}^{3+}]_0$: A: 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; B: 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C: 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en el COT medido y el calculado y en el balance de cloro ($[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.1.3. ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DE 4-CLOROFENOL

El mecanismo de reacción de la oxidación de compuestos clorofenólicos mediante reactivo Fenton ha sido estudiado por diversos autores (Huang *et al.*, 1993; Basu y Wei, 2000; Kavitha *et al.*, 2003; Hong *et al.*, 2008). De forma general, se puede afirmar que se trata de una compleja ruta en la que interviene un número elevado de reacciones radicalarias. Por ello, los diferentes estudios recogidos en la bibliografía suelen centrarse en describir el mecanismo de reacción obtenido al emplear altas relaciones molares de peróxido de hidrógeno, de modo que los intermedios aromáticos y los productos no identificados en el proceso son totalmente eliminados en el transcurso del mismo, alcanzándose elevadas tasas de mineralización del compuesto y obteniéndose como únicos productos de reacción ácidos orgánicos de cadena corta (Kwon *et al.*, 1999; Kavitha *et al.*, 2003; Hong *et al.*, 2008). Sin embargo, estos ratios implican el empleo de altas cantidades de peróxido de hidrógeno en el caso de aguas muy contaminadas, lo que encarece sustancialmente el proceso.

De acuerdo con los resultados mostrados previamente, y considerando los mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la oxidación de compuestos clorofenólicos, se puede afirmar que la primera etapa de reacción ocurre a través de la hidroxilación del anillo aromático. Según Huang *et al.*, (1993), el ataque del radical hidroxilo a la molécula de clorofenol da lugar a la formación de un radical orgánico (radical clorohidroxiciclohexadienil o ClDHCD \cdot), a partir del cual se formarían los productos aromáticos, bien mediante la adición del grupo hidroxilo o bien mediante la sustitución nucleófila del cloro por el grupo hidroxilo.

De las tres posibles vías de hidroxilación del anillo aromático (*orto*-, *meta*- y *para*-), los resultados obtenidos en este trabajo indican que la más favorecida es la que ocurre en la posición *orto*- del anillo, ya que el 4-CCA fue el principal intermedio aromático detectado. El 4-clororesorcinol apareció en trazas en las condiciones más suaves de operación, con lo que el ataque en la posición *meta*- del anillo aromático no se encuentra favorecido en estas condiciones.

La concentración de benzoquinona, que en pH ácido se encuentra en equilibrio redox con la hidroquinona (Alnaizy y Akgerman, 2000), fue considerablemente inferior a la de 4-CCA y sólo pudo ser detectada cuando se

emplearon dosis de H_2O_2 muy inferiores a la cantidad estequiométrica. Ello permite afirmar que la ruta de adición del grupo hidroxilo resulta preferente frente a la de sustitución nucleófila del cloro.

La distribución de productos se mantuvo constante, independientemente de las condiciones experimentales ensayadas. Cabe ser destacado el hecho de que no se detectaron intermedios aromáticos sin cloro excepto en aquellos casos en que se produjo la sustitución nucleófila del mismo por el grupo hidroxilo (BQ). En este sentido, no se detectó catecol o resorcinol, lo que permite afirmar que la separación del cloro del anillo aromático sólo tiene lugar cuando se produce la sustitución nucleófila del mismo o bien cuando se rompe el anillo aromático. La distribución de productos aromáticos obtenida es coherente con las reportadas en bibliografía por otros autores (Huang *et al.*, 1993; Kwon *et al.*, 1999).

Además de los intermedios aromáticos anteriormente mencionados, la elevada diferencia entre los valores de COT obtenidos por determinación directa y la cantidad de carbono calculada a partir de los intermedios de reacción detectados indica la presencia de intermedios de oxidación no identificados. La formación de dichos intermedios también es asumida en la bibliografía, y se atribuye a los productos de condensación, complejos con el hierro y, en general, intermedios de naturaleza aromática (Kwon *et al.*, 1999; Detomaso *et al.*, 2003; Pérez-Moya *et al.*, 2007).

El ataque de los radicales hidroxilo sobre los intermedios aromáticos y los productos de condensación anteriormente mencionados dio lugar a la formación de ácido maleico, primer producto resultante de la apertura del anillo. Zazo (2004) indicó que el primer producto resultante de la apertura del anillo aromático en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton fue el ácido mucónico, aunque dicho intermedio fue fácilmente oxidable y solo fue detectado en los primeros minutos de reacción cuando se emplearon condiciones suaves de operación. Sin embargo, en este trabajo no se detectó dicho ácido, probablemente debido a su rápida oxidación en las condiciones de operación empleadas. De acuerdo con el trabajo de Zazo (2004), la oxidación de ácido maleico y de su isómero, el ácido fumárico, conducen a la formación de ácido malónico, fórmico y oxálico. A su vez, a partir del ácido malónico se forman los ácidos fórmico, acético y oxálico. Los dos primeros

pueden ser totalmente oxidados a lo largo del proceso al emplear condiciones severas, como se demostró en los apartados anteriores, en los que la dosis estequiométrica de H_2O_2 y una concentración de Fe^{3+} de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ permitieron alcanzar la total eliminación de los mismos. Sin embargo, la concentración de ácido oxálico aumentó progresivamente a lo largo de las reacciones y a medida que se endurecieron las condiciones de operación (mayores dosis de Fe^{3+} y H_2O_2), no apreciándose una disminución en su concentración en ninguno de los casos, lo que indica el marcado carácter refractario de este ácido.

Cabe ser destacado el hecho de que se detectó un ácido clorado, el ácido cloroacético, el cual apareció en trazas cuando se emplearon condiciones suaves de operación, no siendo detectado al emplear concentraciones superiores de hierro y H_2O_2 . Por lo tanto, se puede afirmar que este ácido no es refractario al proceso Fenton, pudiendo ser totalmente oxidado en el transcurso del mismo. La formación de este ácido proviene de la ruptura del anillo aromático, formándose ácido maleico y ácido cloroacético. Esta ruta no está muy favorecida, pues como se ha explicado anteriormente, la concentración obtenida para este ácido no fue significativa. De acuerdo con [Detomaso *et al.*, \(2003\)](#), la producción de ácido cloroacético durante la oxidación de clorofenoles parece verse favorecida al aumentar el número de cloros del clorofenol.

En base a la distribución de productos obtenida durante la oxidación de 4-CP y en coherencia con los estudios previos referentes a las rutas de oxidación de clorofenoles, se propuso una ruta de oxidación mediante reactivo Fenton para este compuesto, la cual se recoge en la Figura 3.10.

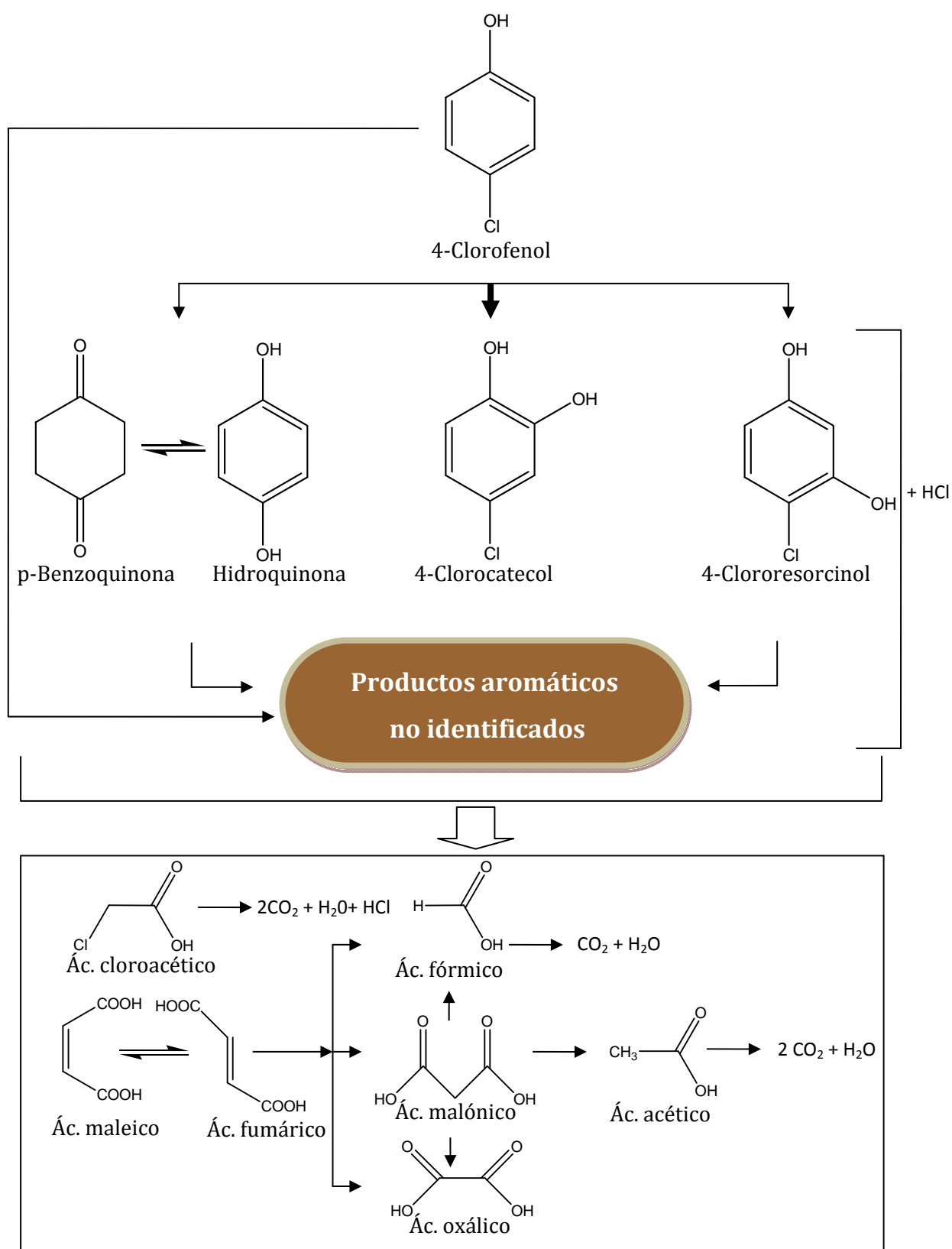


Figura 3.10. Esquema de reacción propuesto para la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

3.1.4. MODELO CINÉTICO

Una vez analizada la influencia de las condiciones de operación en la oxidación Fenton de 4-CP y habiendo seleccionado las dosis óptimas de H_2O_2 y Fe^{3+} ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), que permiten alcanzar la total eliminación de los intermedios aromáticos y de los productos de condensación, se propuso un modelo cinético que describe la evolución del COT durante el proceso de oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

De acuerdo con el esquema de reacción propuesto en el apartado anterior, durante el proceso de oxidación de 4-CP se forman intermedios aromáticos y productos de condensación, que evolucionan hacia ácidos orgánicos de cadena corta. El esquema de reacción propuesto para la oxidación del COT durante el proceso Fenton se muestra en la Figura 3.11, donde se propone la clasificación del COT en cuatro grupos (COT_A , COT_B , COT_C y COT_D) en función de las moléculas de las que éste forme parte. De este modo, la diferencia esencial entre los cuatro tipos de COT es su susceptibilidad a ser oxidados durante el proceso Fenton: $\text{COT}_A > \text{COT}_B > \text{COT}_C > \text{COT}_D$. El COT_A se define, por tanto, como aquél contenido en el 4-CP, compuesto que resulta fácilmente oxidable; el COT_B incluye el carbono orgánico correspondiente a los intermedios aromáticos (4-clorocatecol, hidroquinona y benzoquinona) y los productos de condensación, cuya facilidad de oxidación continua siendo elevada; el COT_C engloba el carbono procedente de los ácidos orgánicos oxidables (ácidos maleico, fumárico, malónico, acético y fórmico) y el COT_D recoge el ácido refractario al tratamiento (ácido oxálico). La utilización de modelos que agrupen los intermedios obtenidos durante la oxidación de compuestos orgánicos en diferentes bloques ha sido anteriormente reportada en la bibliografía, obteniéndose muy buenos resultados de reproducibilidad, aunque en estos trabajos, el COT se agrupaba en tres grupos: aromáticos, intermedios oxidables y productos refractarios (Zazo *et al.*, 2009b; Zazo *et al.*, 2011).

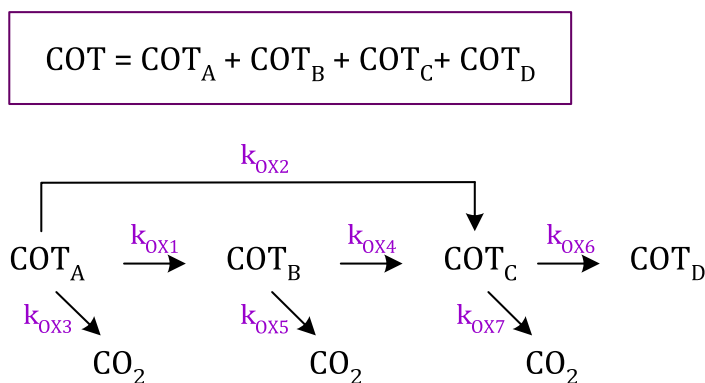


Figura 3.11. Esquema de reacción propuesto para la evolución de COT durante la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

Para el desarrollo del modelo cinético a partir del esquema mostrado en la Figura 3.11 se asumió una cinética de segundo orden respecto a la evolución de COT, mientras que la concentración de radicales hidroxilo se consideró en exceso suficiente como para englobarse en las constantes cinéticas. De este modo, las velocidades de producción, expresadas como la variación de la concentración de cada tipo de COT por unidad de tiempo, teniendo en cuenta que la concentración de catalizador es constante, se relacionaron con las velocidades de cada etapa de reacción como se recoge en las siguientes expresiones ([3.1] a [3.4]):

$$-\frac{dCOT_A}{dt} = k_{OX1} \cdot COT_A^2 + k_{OX2} \cdot COT_A^2 + k_{OX3} \cdot COT_A^2 \quad [3.1]$$

$$\frac{dCOT_B}{dt} = k_{OX1} \cdot COT_A^2 - k_{OX4} \cdot COT_B^2 - k_{OX5} \cdot COT_B^2 \quad [3.2]$$

$$\frac{dCOT_C}{dt} = k_{OX2} \cdot COT_A^2 + k_{OX4} \cdot COT_B^2 - k_{OX6} \cdot COT_C^2 - k_{OX7} \cdot COT_C^2 \quad [3.3]$$

$$\frac{dCOT_D}{dt} = k_{OX6} \cdot COT_C^2 \quad [3.4]$$

El ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto se realizó utilizando el programa Scientist 3.0 de Micromath, que permite la utilización directa de la ecuación diferencial, y realiza un ajuste no lineal de los datos de conversión mediante una minimización de la suma de los residuos al cuadrado. En la Figura 3.12 se aprecia la bondad del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto, describiéndose de forma muy precisa la eliminación del COT global, así como la evolución de COT_A , COT_B , COT_C y COT_D .

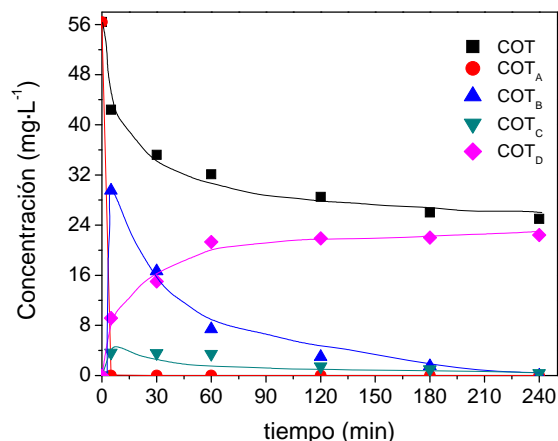


Figura 3.12. Evolución del COT, COT_A, COT_B, COT_C y COT_D experimental (puntos) y ajustado (líneas) en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

De acuerdo con las constantes cinéticas recogidas en la Tabla 3.3, de las tres rutas posibles de degradación del 4-CP, la que se produce preferentemente es la de formación de intermedios aromáticos y compuestos de condensación (k_{OX1}). En segundo lugar, prevalece la formación de ácidos orgánicos (k_{OX2}), siendo la ruta menos favorecida la de mineralización directa del 4-CP (k_{OX3}). Por otra parte, el modelo refleja que en las condiciones de operación seleccionadas, los compuestos de condensación formados en la reacción son totalmente eliminados en el transcurso de la misma, obteniéndose como producto final de reacción el ácido oxálico. Asimismo, cabe ser destacado el hecho de que la oxidación directa de estos compuestos a CO_2 no se produce en estas condiciones de operación.

Tabla 3.3. Valores de las constantes cinéticas ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) obtenidas en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton.

k_{OX1}	k_{OX2}	k_{OX3}	k_{OX4}	k_{OX5}	k_{OX6}	k_{OX7}	r^2
2,53	1,17	0,10	$1,4 \cdot 10^{-3}$	≈ 0	$31 \cdot 10^{-3}$	$38 \cdot 10^{-3}$	0,997

3.2. DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE REACCIÓN EN LA OXIDACIÓN AVANZADA DE CLOROFENOLES

Los resultados obtenidos en la oxidación de 4-CP con reactivo Fenton evidencian una abundante formación de intermedios de reacción no identificados. En este sentido, la posibilidad de aplicar el proceso Fenton al tratamiento de efluentes industriales contaminados con clorofenoles se encuentra condicionada por el tipo de intermedios formados, ya que éstos podrían presentar una toxicidad incluso mayor que los compuestos de partida. Por ello, este apartado se centra en la aplicación del reactivo Fenton para el tratamiento de diversos mono-, di- y triclorofenoles, y pretende esclarecer la naturaleza de los intermedios de reacción obtenidos.

Con el objetivo de facilitar la identificación de los productos de reacción, todos los ensayos se llevaron a cabo con elevadas concentraciones del clorofenol de partida, viéndose ésta condicionada, en cada caso, por la solubilidad en agua del compuesto. Asimismo, las concentraciones de hierro y H_2O_2 se establecieron en base a los resultados obtenidos en el apartado anterior, donde con una baja concentración de metal y un 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 se obtuvieron las máximas diferencias entre el COT presente en la muestra y el calculado a partir de los productos de reacción, así como un importante descuadre en el balance de cloro. La selección de estas condiciones favorece la formación de los intermedios de reacción en concentración suficiente para ser detectados mediante las técnicas de análisis disponibles.

En una segunda fase, y con el objetivo de comprobar la formación de estos intermedios y la ecotoxicidad final de los efluentes de oxidación en condiciones más próximas a las reales de aplicación, se llevó a cabo la oxidación de los ocho clorofenoles con dosis de H_2O_2 del 50, 75 y 100% de la cantidad estequiométrica. La Tabla 3.4 resume las condiciones experimentales utilizadas en los diferentes ensayos. Al igual que en los experimentos llevados a cabo en el apartado 3.1, la temperatura se fijó en 50 °C y el pH en el óptimo para el proceso Fenton ($\text{pH}_0 = 3$).

Tabla 3.4. Concentración inicial de contaminante, concentración de agua oxigenada y dosis de hierro empleadas en la oxidación avanzada de clorofenoles con reactivo Fenton.

Compuesto	Concentración (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)				Fe ³⁺ (mg·L ⁻¹)
		20%	50%	75%	100%	
2-CP	2.000	1.400	3.500	5.250	7.000	10
3-CP						
4-CP						
2,4-DCP	2.000	1.012	2.530	3.795	5.060	
3,5-DCP						
2,6-DCP	900	454	1.135	1.703	2.270	
2,4,5-TCP	500	190	475	713	950	
2,4,6-TCP	100	37	93	139	185	

3.2.1. MONOCLOROFENOLES

En coherencia con los resultados obtenidos anteriormente en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton, la oxidación del conjunto de los monoclорofenoles existentes resultó muy eficaz, lográndose conversiones del clorado superiores al 90% al emplearse una dosis de H₂O₂ muy por debajo de la cantidad estequiométrica (20%).

La eliminación de los monoclорofenoles puede describirse de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden, según la ecuación:

$$-r_{CP} = k_{Fenton} \cdot C_{CP} \quad [3.5]$$

La Figura 3.13 y la Tabla 3.5 recogen el ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la degradación de los tres monoclорofenoles. Los valores de las constantes cinéticas aparentes reflejan claramente una diferencia en la reactividad de los tres monoclорofenoles al proceso Fenton. De este modo, el 3-CP se hidroxila más fácilmente que el 2-CP y el 4-CP, mientras que la diferencia de velocidad entre estas dos últimas especies es poco apreciable. Ello se puede relacionar con los efectos directores producidos por los sustituyentes -OH y -Cl de la molécula. En este sentido, de acuerdo con el trabajo de [Tang et al., \(1995\)](#), el 3-CP tiene tres posiciones susceptibles de ser atacadas debido a los efectos directores producidos por los sustituyentes -OH y -Cl. Sin embargo, el 4-CP y el 2-CP no presentan posiciones simultáneamente afectadas por ambos directores, tal como se muestra en la Figura 3.14.

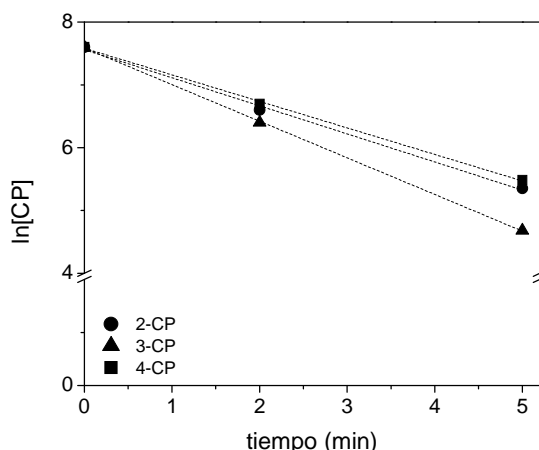


Figura 3.13. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de monoclórofenoles a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la oxidación de los monoclórofenoles de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden.

Monoclórofenol	$k_{Fenton} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	r^2
2-CP	0,45	0,995
3-CP	0,58	0,999
4-CP	0,42	0,998

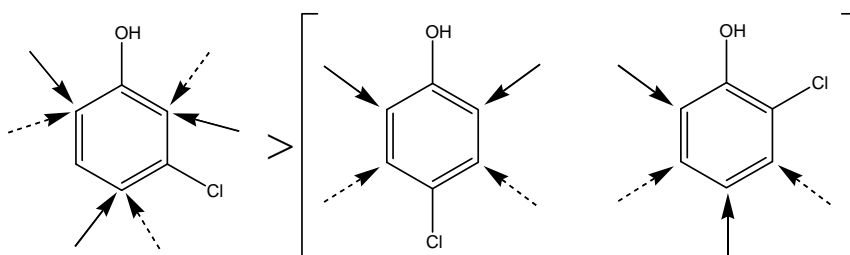


Figura 3.14. Preferencia de ataque del radical hidroxilo en monoclórofenoles en función de la posición de los sustituyentes, parcialmente modificado de la referencia (Tang *et al.*, 1995).

Los intermedios de reacción identificados en la oxidación avanzada de monoclórofenoles con reactivo Fenton se ajustaron al esquema de reacción propuesto en la oxidación de 4-CP. De esta forma, los productos obtenidos se pudieron agrupar en dos bloques: compuestos aromáticos y ácidos orgánicos de cadena corta. En la Figura 3.15 se recoge la evolución de dichos intermedios a lo largo de las reacciones. Como se puede observar, la producción de ácidos orgánicos de cadena corta fue escasa, viéndose favorecida la formación de productos

aromáticos, lo cual se relaciona directamente con la baja dosis de H_2O_2 empleada, que hizo que la reacción se detuviera en sus estadios iniciales. Los productos aromáticos detectados y cuantificados mediante HPLC fueron los clorocatecoles (3-CCA y 4-CCA). La formación de clorocatecol tiene lugar al hidroxilarse el monoclороfenol de partida, de modo que a partir de 4-CP se obtuvo 4-CCA; a partir de 2-CP, 3-CCA; y a partir de 3-CP se formaron ambos clorocatecoles (3-CCA y 4-CCA). En este último caso, las concentraciones obtenidas de ambos clorocatecoles fueron muy similares, lo que indica que el ataque de los radicales hidroxilo sobre las dos posiciones del anillo aromático se encuentra igualmente favorecido. La ausencia de otros productos no clorados como la hidroquinona o la benzoquinona en el medio de reacción se puede atribuir a que, como ya se ha comentado, estos compuestos son altamente reactivos al proceso, con lo que su formación y degradación puede haber tenido lugar antes de la primera muestra extraída de reacción (5 minutos).

Como se explicó en la ruta de oxidación de 4-CP, la hidroxilación del anillo aromático ocurre preferentemente a través de la posición *orto*-, lo cual justifica la abundante formación de 3-CCA y 4-CCA obtenida en la oxidación de monoclороfenoles. No obstante, el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ puede dirigirse a las posiciones *para*- y *meta*- del anillo aromático dando lugar a la formación de otros clorobencenodiolos, aunque éstos no fueron detectados mediante HPLC. Con el objetivo de esclarecer la ruta de hidroxilación de los monoclороfenoles mediante oxidación Fenton, los efluentes finales de reacción fueron extraídos en n-hexano y analizados mediante GC/MS, tal y como se describió en el Capítulo 2, apartado 2.3.4.1. A partir de los productos identificados, se propuso el esquema mostrado en la Figura 3.16, en el que se puede observar la preferencia de ataque del grupo hidroxilo en el anillo aromático, así como los productos que se forman a partir de esta hidroxilación. Así, en la oxidación de 2-CP también se forman clorohidroquinona y 2-cloro-1,3-bencenodiol; a partir de 3-CP también se produce clorohidroquinona; y partiendo de 4-CP también se obtiene 4-clororesorcinol. Si bien, es cierto que todos estos compuestos aparecieron en una concentración muy inferior a la de los clorocatecoles cuantificados mediante HPLC. Los cromatogramas obtenidos en el análisis mediante GC/MS se encuentran recogidos en el Anexo II del presente trabajo (Figuras AII.1-AII.3).

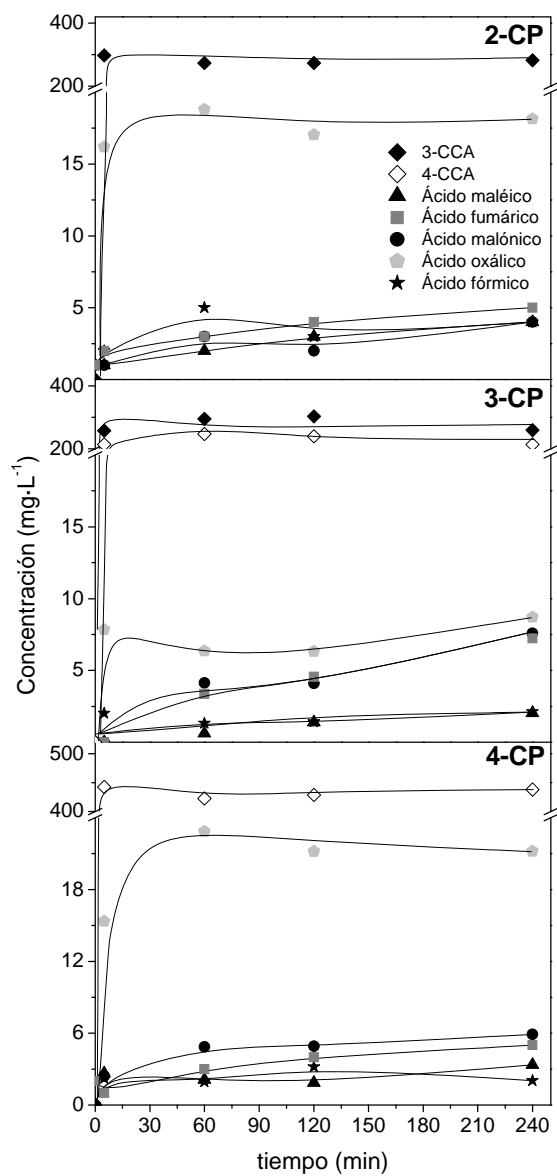


Figura 3.15. Productos obtenidos en la oxidación avanzada de monoclórofenoles con reactivo Fenton ($[2\text{-CP}]_0 = [3\text{-CP}]_0 = [4\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

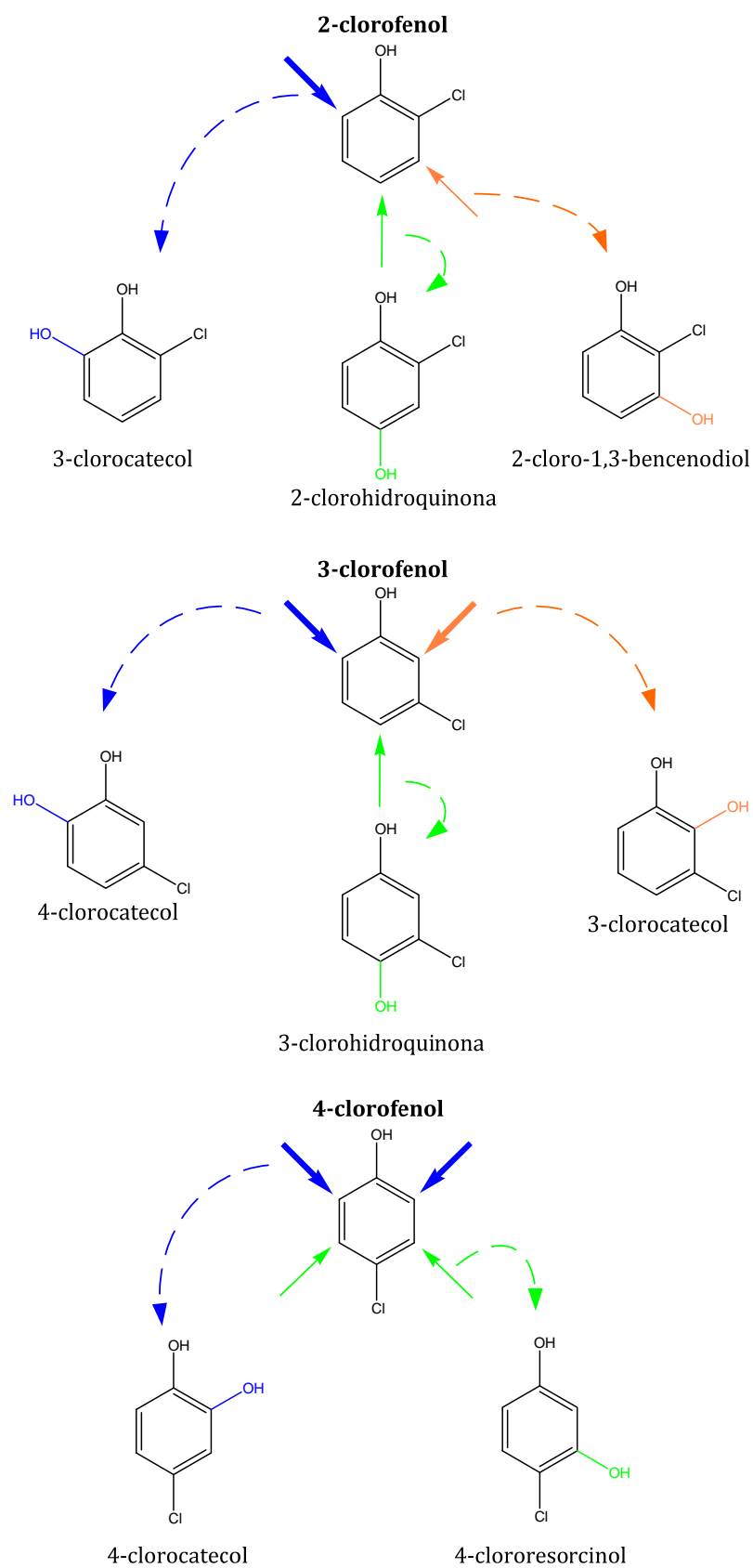


Figura 3.16. Clorobencenodiolos obtenidos mediante hidroxilación del anillo aromático de los monoclorofenoles durante su oxidación mediante reactivo Fenton.

Los ácidos de cadena corta siguieron una tendencia similar en la oxidación de los tres monoclórofenoles. En general, los ácidos maleico, fumárico, malónico y fórmico, aumentaron su concentración de forma moderada con el avance de la reacción. La concentración de ácido oxálico fue superior al resto de ácidos, lo que se atribuye directamente al carácter refractario de este ácido al tratamiento. Por su parte, el ácido cloroacético fue detectado en trazas.

En la Figura 3.17 se recoge la evolución del COT medido y del calculado, así como del balance de cloro en la oxidación de los monoclórofenoles. Como se puede apreciar, se produjo una gran cantidad de productos no identificados, observándose diferencias entre el COT medido y el calculado superiores al 70% en todos los casos. De igual manera, se alcanzó un importante descuadre en el balance de cloro durante la oxidación de los tres monoclórofenoles pudiendo ser identificado al final del proceso tan solo el 56, 53 y 42% del cloro inicial en la oxidación del 2-CP, 3-CP y 4-CP, respectivamente. Por otra parte, la baja mineralización obtenida es coherente con la baja dosis de H_2O_2 utilizada.

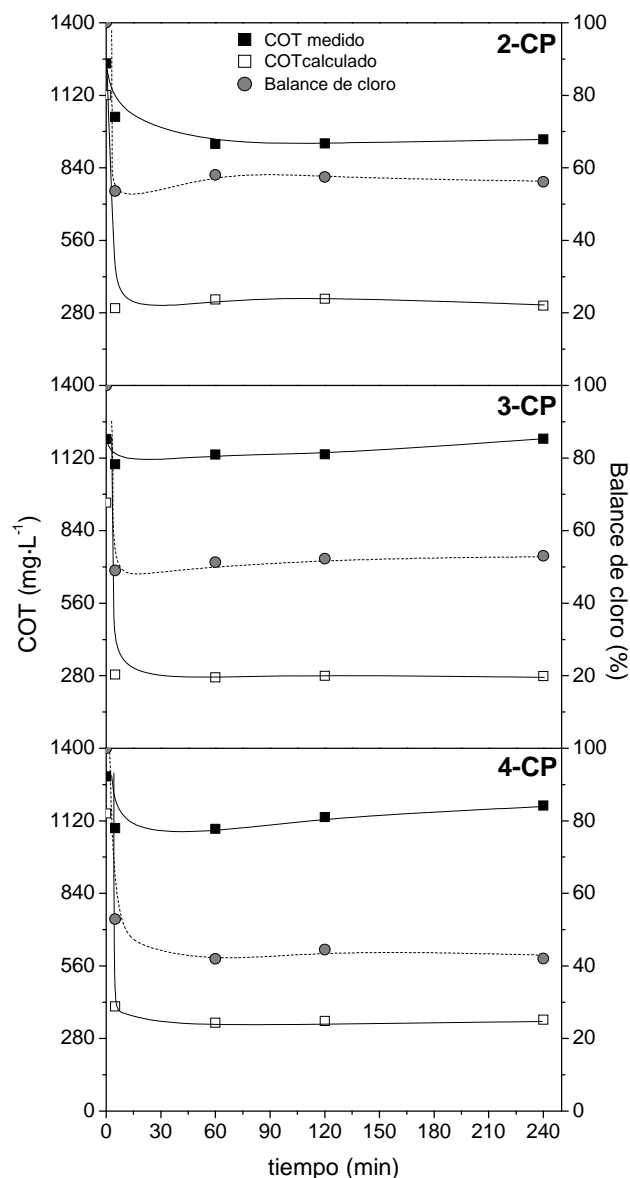


Figura 3.17. COT medido y calculado y balance de cloro en la oxidación avanzada de monoclороfenoles con reactivo Fenton ($[2\text{-CP}]_0 = [3\text{-CP}]_0 = [4\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

3.2.2. DICLOROFENOLES

Los resultados obtenidos en la degradación de diclorofenoles mediante oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ fueron similares a los alcanzados al oxidar monoclороfenoles, lográndose también una alta efectividad, con conversiones del compuesto inicial superiores al 90% en todos los casos. La evolución de la

concentración también se puede describir de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden, cuyo ajuste se muestra en la Figura 3.18 y en la Tabla 3.6.

Los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la oxidación de los tres diclorofenoles reflejan notables diferencias en la reactividad de los mismos al proceso. En este sentido, el 3,5-DCP es, con mucho, el diclorofenol más susceptible a la oxidación. Este hecho resulta coherente con la hipótesis planteada en la oxidación de monoclorofenoles, en la que se concluía que el clorofenol que no presenta sustituyentes en las posiciones *orto*- debe presentar una velocidad de eliminación superior. Por otra parte, también se puede apreciar un ligero aumento de la velocidad de oxidación entre el 2,4-DCP y el 2,6-DCP, lo cual resulta coherente con los resultados obtenidos por [Tang et al., \(1995\)](#), quienes obtuvieron el siguiente orden en la velocidad de oxidación de estos tres diclorofenoles: 3,5-DCP > 2,6-DCP > 2,4-DCP.

Las constantes de oxidación de los diclorofenoles fueron muy similares a las obtenidas para los monoclorofenoles. De este modo, puede concluirse que el aumento en el número de cloros parece no tener influencia en la velocidad de oxidación de los clorofenoles en estas condiciones de operación. [Huang et al., \(1993\)](#) observaron este hecho en la oxidación de mono-, di- y triclorofenoles mediante reactivo Fenton, concluyendo que sólo a partir de cuatro cloros, se produce una disminución significativa en la velocidad de oxidación de los clorofenoles.

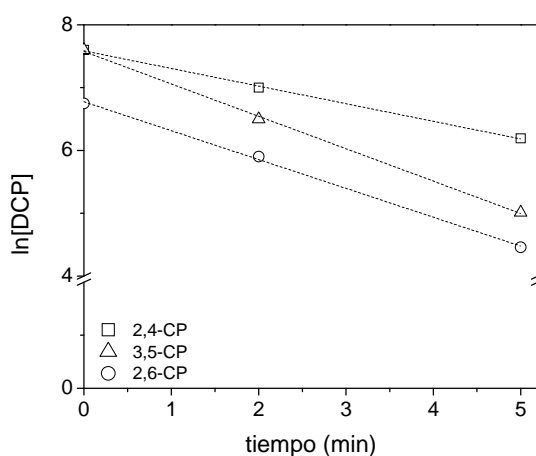


Figura 3.18. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de diclorofenoles a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

Tabla 3.6. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la oxidación de los diclorofenoles de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden.

Diclorofenol	k_{Fenton} (min ⁻¹)	r^2
2,4-DCP	0,28	0,998
3,5-DCP	0,52	0,998
2,6-DCP	0,46	0,997

En analogía con las rutas de reacción propuestas para los monoclorofenoles, la oxidación de diclorofenoles también condujo a la formación de diferentes productos aromáticos y ácidos orgánicos de cadena corta. En este caso, el análisis mediante HPLC no permitió detectar una cantidad importante de productos aromáticos, siendo tan sólo detectado el 4-CCA en la oxidación de 2,4-DCP, producido como consecuencia de una sustitución nucleófila del grupo hidroxilo por el cloro en la posición *orto*- de la molécula. Análogamente, la oxidación de 2,6-DCP dio lugar a la formación de 3-CCA. Sin embargo, en la oxidación de 3,5-DCP no se detectaron productos aromáticos mediante HPLC. La evolución de los productos detectados se recoge en la Figura 3.19.

Los efluentes finales de reacción fueron extraídos en n-hexano y posteriormente analizados mediante GC/MS, obteniéndose los cromatogramas AII.4-AII.5 que figuran en el Anexo II de este trabajo. En el efluente de la oxidación de 2,4-DCP pudieron ser detectados, además del 4-CCA cuantificado por HPLC, dos diclorobencenodiolos producidos como consecuencia de la hidroxilación de 2,4-DCP en las posiciones *orto*- y *meta*- (2,4-dicloro-1,6-bencenodiol y 2,4-dicloro-1,5-bencenodiol, respectivamente). La hidroxilación en la posición *orto*- se vio favorecida respecto a la *meta*-. Por otra parte, los dos clorobencenodiolos aparecieron en una concentración mayor que el 4-CCA. Ambos resultados son coherentes con los obtenidos en la oxidación de monoclorofenoles, en los que se demostró la preferencia de ataque del radical $\cdot\text{OH}$ en la posición *orto*- de la molécula, así como que la ruta de adición del $-\text{OH}$ está favorecida respecto a la de sustitución del $-\text{OH}$ por el cloro.

La hidroxilación del 2,6-DCP también dio lugar a la formación de un diclorobencenodiol, el cual resultó de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ en la posición *para*- de la molécula (2,6-dicloro-1,4-bencenodiol). Como cabía esperar, la formación de

este diclorobencenodiol fue algo superior a la del 3-CCA, el cual se formó por sustitución del -Cl por el -OH en la posición *orto*- del anillo, siendo la ruta de sustitución menos importante que la de adición.

En coherencia con lo anterior, la hidroxilación del 3,5-DCP produjo un único diclorobencenodiol mediante la adición del radical $\cdot\text{OH}$ en la posición *orto*-. En este caso, no se produjeron intermediarios aromáticos a partir de la hidroxilación del anillo en las posiciones *meta*- y *para*-. Ello se podría explicar porque las posiciones *meta*- del anillo están ocupadas por cloros, siendo la sustitución del -Cl por el -OH de la molécula una etapa no favorecida. Por otra parte, el impedimento estérico producido en la posición *para*- como consecuencia de los dos cloros situados en posiciones adyacentes haría que la adición del -OH en esta posición tampoco se viera favorecida.

En la Figura 3.20 se recoge un esquema en el que se muestran los productos aromáticos preferentemente formados en la oxidación de diclorofenoles mediante reactivo Fenton.

Los ácidos de cadena corta identificados en la oxidación de los tres diclorofenoles fueron maleico, fumárico, malónico, oxálico y fórmico. Dichos ácidos aparecieron en bajas concentraciones, siendo el ácido oxálico el que vio favorecida su formación en los tres diclorofenoles. Al igual que en los casos anteriores, el ácido cloroacético apareció en trazas en los efluentes de oxidación de los tres diclorofenoles.

La Figura 3.21 muestra el COT medido y el calculado, así como el balance de cloro a lo largo de la reacción. La diferencia entre el carbono medido y el calculado siguió la misma evolución que en el caso de los monoclorofenoles, obteniéndose diferencias superiores al 70% en todos los casos. Es necesario tener en cuenta que hay una parte de ese carbono que sí fue detectado pero no fue cuantificado por no disponerse de patrones comerciales (diclorobencenodiolos). No obstante, y de acuerdo con lo obtenido en la oxidación de los monoclorofenoles, la concentración obtenida de los clorobencenodiolos no permite cuadrar el balance de carbono. Estas diferencias ponen de manifiesto que se formaron grandes cantidades de compuestos aromáticos que no fueron detectados mediante las técnicas

convencionales. Por su parte, los altos descuadres en el balance de cloro corroboraron la naturaleza clorada de los compuestos no identificados.

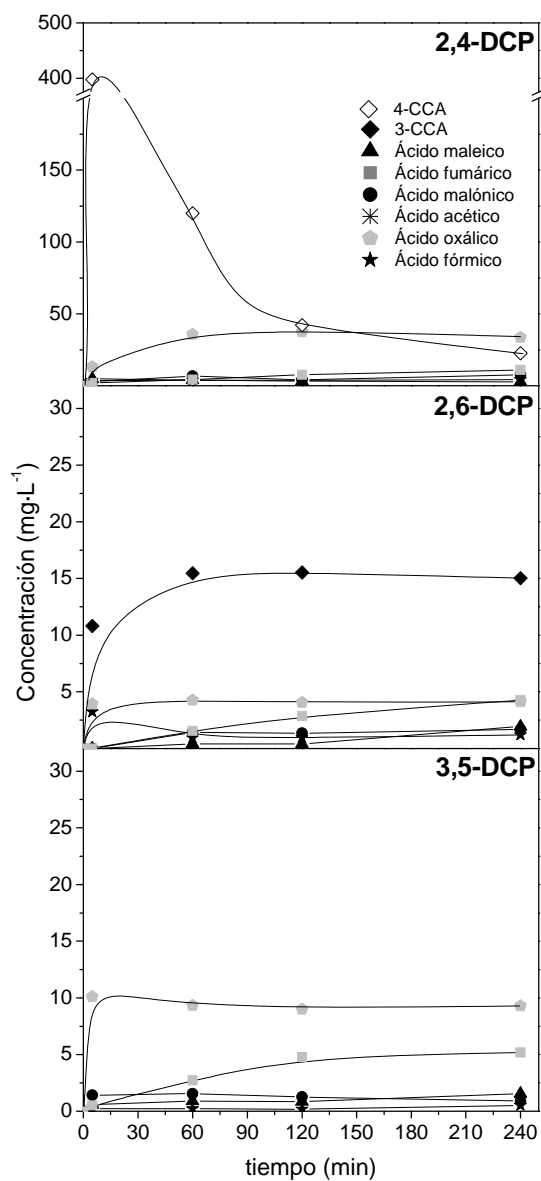


Figura 3.19. Productos obtenidos en la oxidación avanzada de diclorofenoles con reactivo Fenton ($[2,4\text{-DCP}]_0 = [3,5\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,6\text{-DCP}]_0 = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

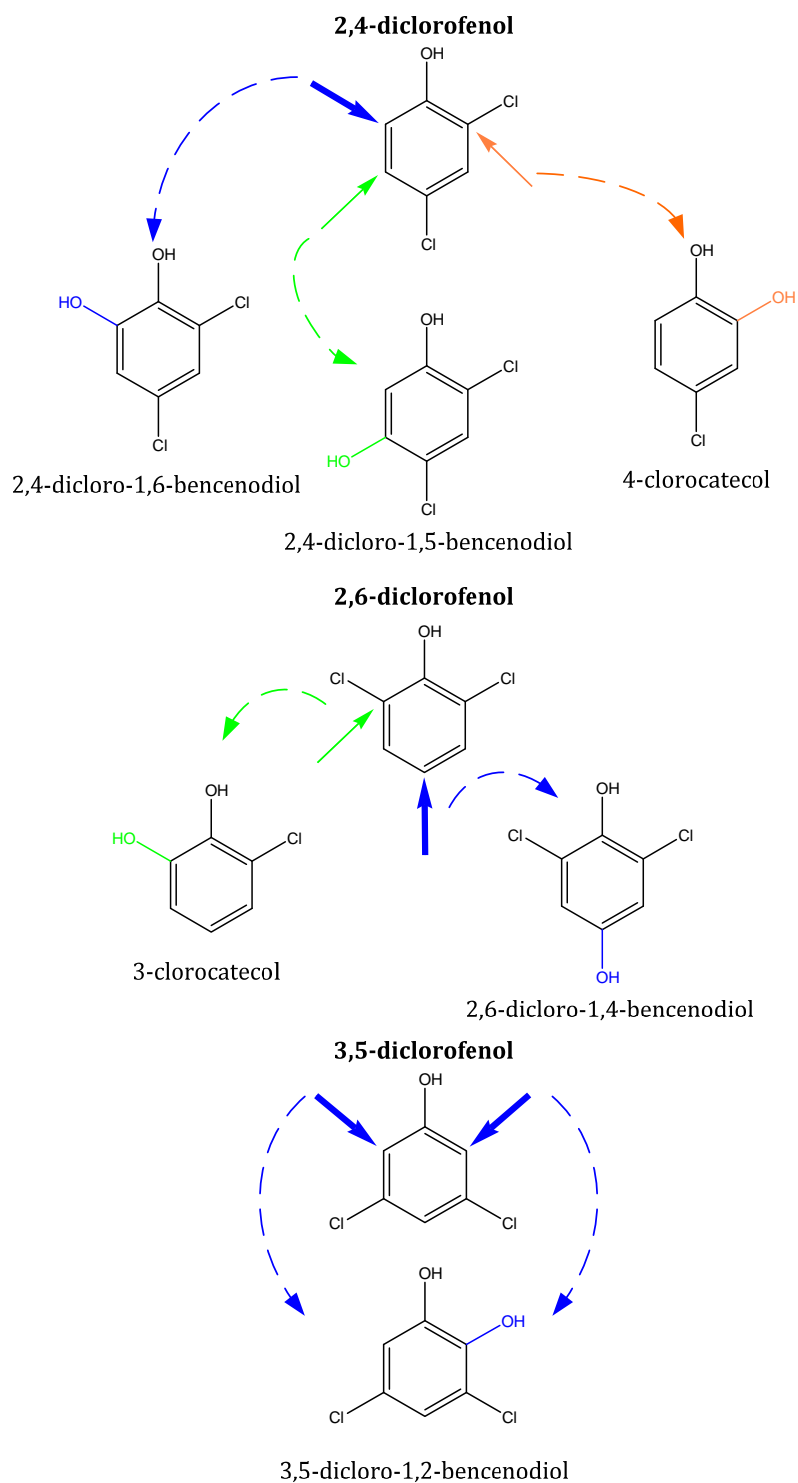


Figura 3.20. Clorobenzenodiolos obtenidos mediante hidroxilación del anillo aromático de los diclorofenoles durante su oxidación mediante reactivo Fenton.

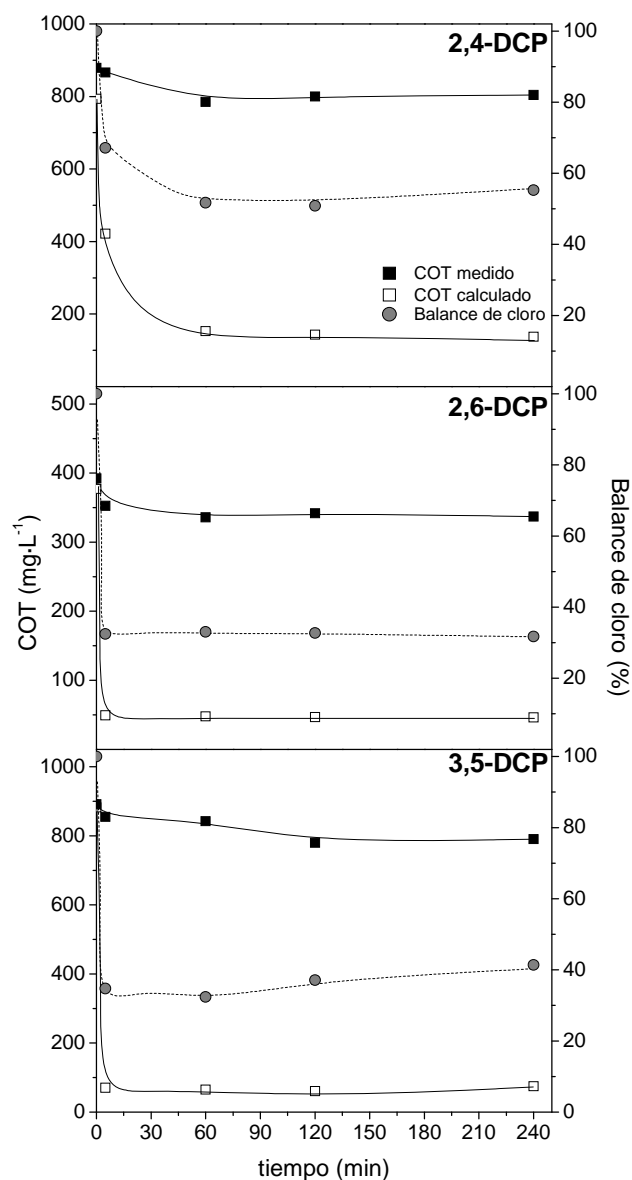


Figura 3.21. COT medido y calculado y balance de cloro en la oxidación avanzada de diclorofenoles con reactivo Fenton ($[2,4\text{-DCP}]_0 = [3,5\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,6\text{-DCP}]_0 = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

3.2.3. TRICLOROFENOLES

Siguiendo la línea de los resultados obtenidos en la oxidación de mono- y diclorofenoles, la oxidación de triclorofenoles mediante reactivo Fenton también condujo a elevadas conversiones de los mismos ($\approx 90\%$). El ajuste de los datos experimentales obtenidos de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden se

recoge en la Figura 3.22 y en la Tabla 3.7. Aunque no es posible la comparación entre ambos triclorofenoles ya que las concentraciones iniciales de sustrato utilizadas fueron muy diferentes, y por tanto también las de oxidante, se puede observar que parece verse favorecida la oxidación del 2,4,6-TCP. Tang *et al.*, (1995) también reportaron que la velocidad de oxidación del 2,4,6-TCP mediante reactivo Fenton es superior a la alcanzada con el 2,4,5-TCP, lo cual se atribuyó a la mayor separación entre los átomos de cloro del anillo aromático en el 2,4,6-TCP, por lo que presenta un menor impedimento estérico que el 2,4,5-TCP, viéndose favorecida su degradación.

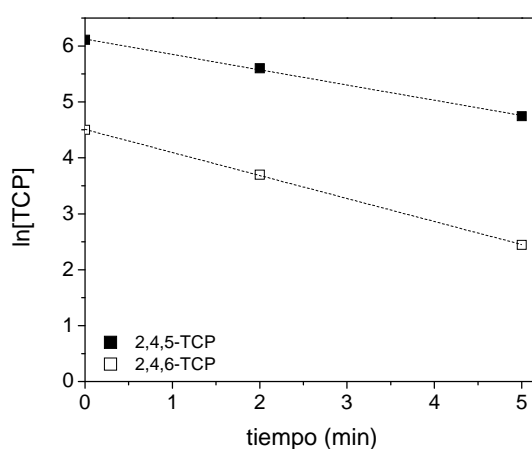


Figura 3.22. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de triclorofenoles a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

Tabla 3.7. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la oxidación de los triclorofenoles de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden.

Triclorofenol	$k_{\text{Fenton}}(\text{min}^{-1})$	r^2
2,4,5-TCP	0,27	0,998
2,4,6-TCP	0,41	0,999

Los productos cuantificados en la oxidación de los triclorofenoles fueron únicamente ácidos orgánicos de cadena corta, cuya evolución se muestra en la Figura 3.23. Como se puede observar, se obtuvieron bajas concentraciones de maleico, fumárico, malónico, oxálico y fórmico, lo que demuestra claramente el escaso avance de la reacción. Los productos aromáticos no fueron cuantificados mediante HPLC ya que no existen patrones comerciales de los compuestos que podrían formarse, con lo que los efluentes fueron extraídos en n-hexano y

analizados mediante GC/MS, obteniéndose los cromatogramas de las Figuras AII.7 y AII.8 recogidas en el Anexo II de la presente memoria.

Los productos aromáticos obtenidos mediante la oxidación del 2,4,5-TCP correspondieron a la hidroxilación del anillo en las posiciones *orto*- y *meta*-, formándose a partir del primer caso un diclorobencenodiol como consecuencia de la sustitución del -Cl por el -OH (4,5-dicloro-1,2-bencenodiol) y un triclorobencenodiol (2,4,5-tricloro-1,6-bencenodiol) por la adición del -OH en la posición 6 del anillo. Por su parte, la hidroxilación en la posición *meta*- dio lugar a la formación de un triclorobencenodiol (2,4,5-tricloro-1,3-bencenodiol). Como cabía esperar, la formación del compuesto producido mediante sustitución del -OH por el -Cl estuvo desfavorecida respecto a la ruta de adición, viéndose en este último caso favorecida la ruta de ataque en la posición *orto*- respecto a la *meta*-.

A partir del 2,4,6-TCP se formaron dos productos aromáticos a través de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ en la posición *meta*- del anillo (la única que no tiene sustituyentes) y mediante la sustitución del -Cl por el -OH en la posición *orto*- (2,4,6-tricloro-1,5-bencenodiol y 4,6-dicloro-1,2-bencenodiol). Estos ataques son también coherentes con los resultados anteriormente mostrados.

La identificación de los productos aromáticos mediante GC/MS permitió proponer las rutas preferentes de hidroxilación en 2,4,5-TCP y 2,4,6-TCP, tal como se muestra en la Figura 3.24.

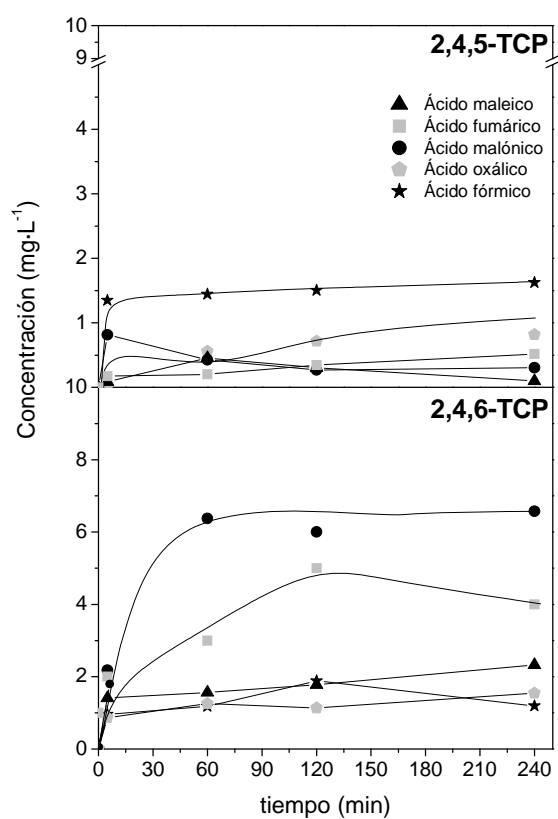


Figura 3.23. Productos obtenidos en la oxidación avanzada de diclorofenoles con reactivo Fenton ($[2,4,5\text{-TCP}]_0 = 450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

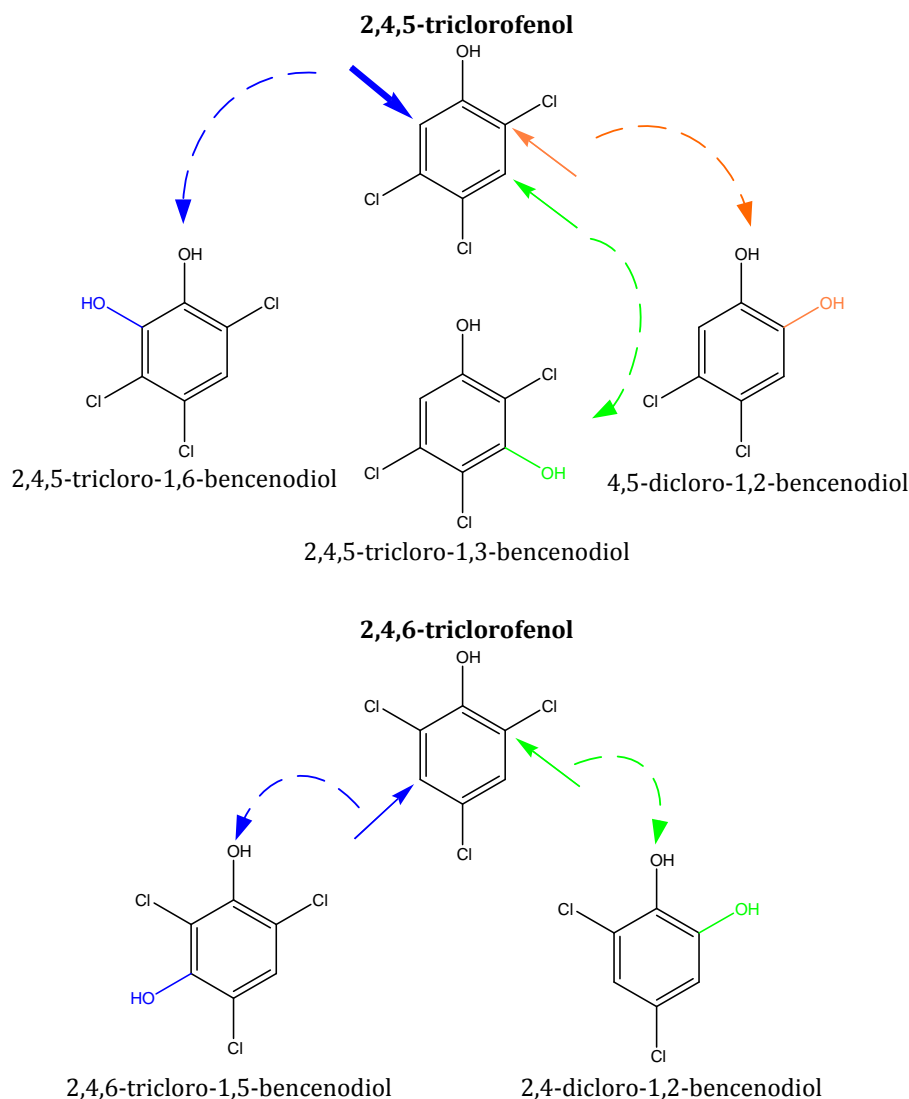


Figura 3.24. Clorobenzenodiolos obtenidos mediante hidroxilación del anillo aromático de los triclorofenoles durante su oxidación mediante reactivo Fenton.

En concordancia con los resultados obtenidos con monoclorofenoles y diclorofenoles, el descuadre entre el carbono medido y el detectado fue muy elevado (Figura 3.25), concretamente de 90 y 79% para el 2,4,5-TCP y para el 2,4,6-TCP, respectivamente. En el caso del balance de cloro se obtuvieron descuadres de 51 y 30% para 2,4,5-TCP y 2,4,6-TCP, respectivamente (Figura 3.25). Por lo tanto, en la oxidación de triclorofenoles se formaron compuestos orgánicos de naturaleza clorada que no pudieron ser identificados por las técnicas de análisis convencionales.

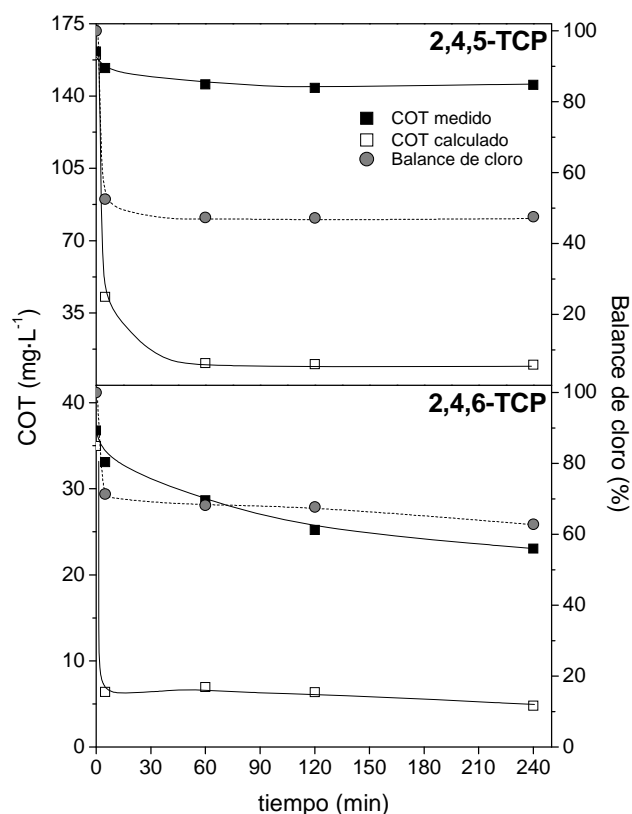


Figura 3.25. COT medido y calculado y balance de cloro en la oxidación avanzada de triclorofenoles con reactivo Fenton ($[2,4,5\text{-TCP}]_0 = 450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

3.2.4. ANÁLISIS DE INTERMEDIOS DE CONDENSACIÓN DE ELEVADO PESO MOLECULAR FORMADOS EN LA OXIDACIÓN DE CLOROFENOLES

Los resultados mostrados anteriormente indican que los clorofenoles, a pesar de ser eficazmente eliminados mediante oxidación avanzada con reactivo Fenton, conducen a la formación de cantidades importantes de productos orgánicos clorados no identificados en el proceso cuando se emplean bajas dosis de H_2O_2 y Fe^{3+} . Asimismo, los efluentes obtenidos en la oxidación de los clorofenoles presentaron una coloración negruzca, no atribuible a los intermedios identificados durante la reacción. En la Figura 3.26 se muestra, a modo de ejemplo, la fotografía de los efluentes obtenidos en la oxidación de un monoclorofenol (4-CP), un diclorofenol (2,4,-DCP) y un triclorofenol (2,4,6-TCP). El efluente de oxidación de 2,4,6-TCP no mostró una coloración negruzca debido a que la

concentración de partida es muy inferior a la de 4-CP y 2,4-DCP, los cuales presentaron efluentes de oxidación de coloración muy oscura. Ésta ha sido observada por diferentes autores en la oxidación de clorofenoles y clorobencenos con reactivo Fenton (Sedlak y Adren, 1991; Kwon *et al.*, 1999; Detomaso *et al.*, 2003) y se ha atribuido a la formación de complejos orgánicos de hierro. Mijangos *et al.*, (2006) estudiaron la evolución del color durante la reacción de oxidación de fenol mediante reactivo Fenton, concluyendo que el color es un buen indicador del grado de oxidación alcanzado, existiendo una estrecha relación entre el color del medio de reacción y el nivel de oxidación logrado. Asimismo, demostraron que eran necesarios largos tiempos de reacción y una dosis de peróxido de hidrógeno superior al 70% de la cantidad estequiométrica teórica, para obtener un efluente carente de coloración. Aunque en estos trabajos se hace referencia al color que toma el medio de reacción en la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de compuestos fenólicos, y a pesar de que existe un consenso generalizado que atribuye dicha coloración a la formación de polímeros, existen muy pocos trabajos en la bibliografía centrados en el estudio de la naturaleza de los mismos. Ello es debido a la complejidad de estos compuestos y a la relativamente baja concentración en la que suelen aparecer en disolución, lo que conlleva una considerable dificultad de análisis. Por otra parte, la mayoría de los estudios publicados emplean elevadas concentraciones de agua oxigenada y hierro, reduciendo considerablemente su formación. Sin embargo, la aplicación industrial del proceso sólo resulta económicamente viable si las concentraciones de reactivos son moderadas, por lo que la identificación de estos compuestos resulta imprescindible con el propósito de poder evaluar la toxicidad del efluente obtenido.

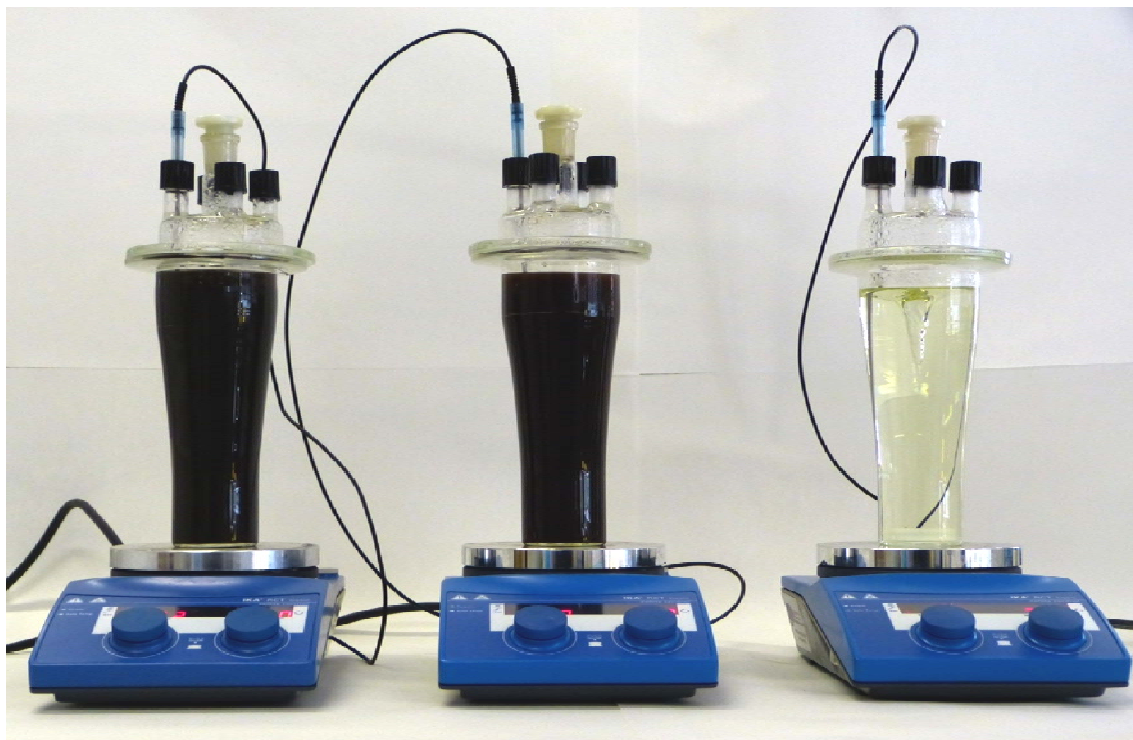


Figura 3.26. Fotografías de los efuentes obtenidos en la oxidación avanzada de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con reactivo Fenton ($[4\text{-CP}]_0 = [2,4\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica).

3.2.4.1. Análisis de compuestos de condensación solubles en el medio de reacción

La identificación de los productos solubles en el medio de reacción no cuantificados durante la oxidación de los clorofenoles estudiados se llevó a cabo del mismo modo que para el análisis de los clorobencenodiolos, es decir, mediante la extracción con n-hexano de los compuestos orgánicos presentes en el efluente de reacción, y la posterior concentración de la muestra para su análisis mediante CG-MS. Los cromatogramas obtenidos a partir de los análisis mediante GC/MS, recogidos en las Figuras AII.1-AII.8 del Anexo II del presente trabajo, permitieron identificar más compuestos además de los monocíclicos. En los primeros minutos del cromatograma aparecieron los picos correspondientes a los clorobencenodiolos, y a partir del minuto 12 hasta prácticamente el minuto 20, se detectaron multitud de picos con una abundancia significativa, aunque inferior a la obtenida con los bencedioles clorados. Se trata de compuestos de elevado peso

molecular correspondientes a la dimerización de los clorofenoles o de los bencenodíoles clorados formados a partir de los mismos. El estudio de la fragmentación obtenida para cada una de las moléculas en su espectro de masas, su comparación con la librería NIST 05 y el análisis de patrones externos, permitió determinar la estructura de los compuestos identificados, los cuales aparecen recogidos en las Tablas 3.8-3.15. La presencia de estos compuestos pone de manifiesto que la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton supone un complejo proceso en el que se forma una gran variedad de intermedios, entre los que aparecen de forma significativa los productos de condensación.

Entre el diverso grupo de compuestos que constituyen los productos de condensación, se incluyen compuestos aromáticos diméricos, los cuales contienen cloro y grupos hidroxilo como sustituyentes. En este grupo, destacan por su abundancia los difenil éteres, aunque también se han identificado otros compuestos como bifenilos, dibenzofuranos, e incluso, una dioxina, siendo todos ellos clorados. Estos intermedios son compuestos de una alta peligrosidad, caracterizados por una elevada estabilidad química y térmica, muy superior a la de los propios clorofenoles. Por ello, la legislación actual es altamente restrictiva en lo que respecta a la emisión de estos productos al medio ambiente. Concretamente, la [Ley 10/93 de la Comunidad de Madrid](#) prohíbe la realización de cualquier vertido que pueda contener bifenilos, dibenzofuranos y dioxinas clorados. Asimismo, está demostrado que los difenil éteres son precursores de las dioxinas mediante acción de la luz solar ([Latch et al., 2005](#)), con lo que su vertido también constituye un impacto muy negativo para el medio ambiente.

Tabla 3.8. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 2-CP ($[2\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

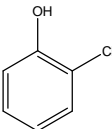
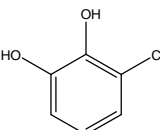
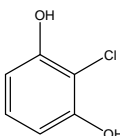
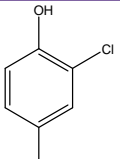
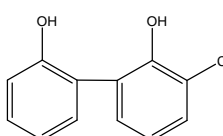
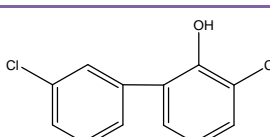
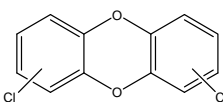
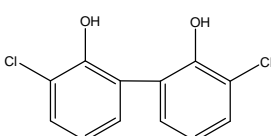
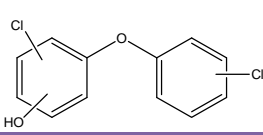
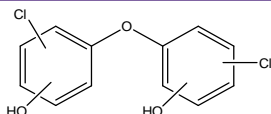
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	128		2-clorofenol
2	144		3-clorocatecol
3	144		2-cloro-1,3-bencenodiol
4	144		clorohidroquinona
5	220		3-cloro-2',2-dihidroxibifenilo
6	238		3,3'-dicloro-2-hidroxibifenilo
7	252		diclorobenzodioxina
8	254		3,3'-dicloro-2',2-dihidroxibifenilo
9 y 10	254		Diclorohidroxidifenil éter
11 a 14	270		Diclorodihidroxidifenil éter

Tabla 3.9. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 3-CP ($[3\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

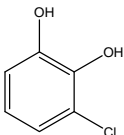
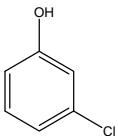
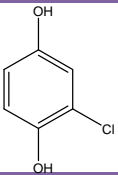
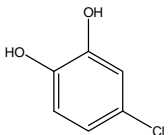
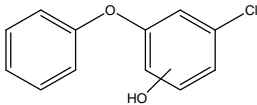
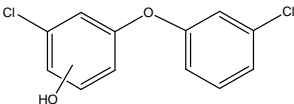
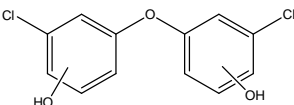
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	144		3-clorocatecol
2	128		3-clorofenol
3	144		clorohidroquinona
4	144		4-clorocatecol
5	220		3'-clorohidroxidifenil éter
6	254		3,3'-diclorohidroxidifenil éter
7	270		3,3'-diclorodihidroxidifenil éter

Tabla 3.10. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 4-CP ($[4\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

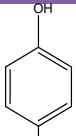
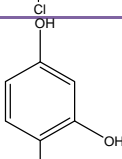
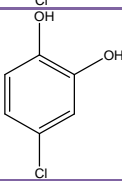
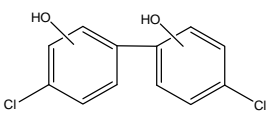
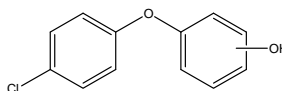
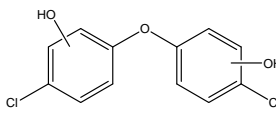
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	128		4-clorofenol
2	144		4-clororesorcinol
3	144		4-clorocatecol
4	254		4,4'- diclorodihidroxi-bifenilo
5	220		4-clorohidroxi-difenil éter
6 y 7	270		Isómeros de 4,4'- diclorodihidroxi-difenil éter

Tabla 3.11. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 2,4-DCP ($[2,4\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.012 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$).

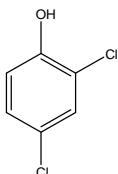
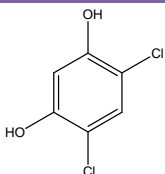
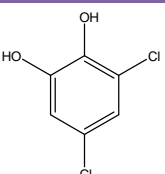
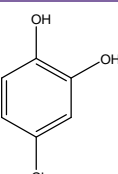
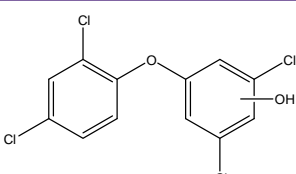
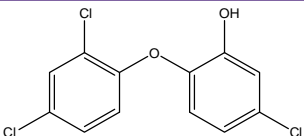
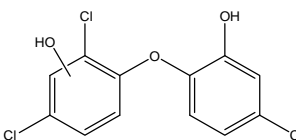
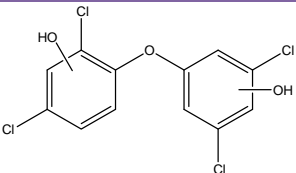
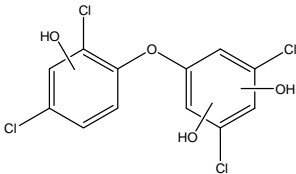
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	163		2,4-diclorofenol
2	178		2,4-dicloro-1,5-benzenodiol
3	178		2,4-dicloro-1,6-benzenodiol
4	144		4-clorocatecol
5 y 6	324		Isómeros de 2,4,3',5'-tetraclorohidroxidifenil éter
7	290		2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter
8	306		2,4,4'-tricloro-dihidroxidifenil éter
9 a 11	340		Isómeros de 2,4,3',5'-tetraclorodihidroxidifenil éter
12	356		2,4,3',5'-tetraclorotrihidroxidifenil éter

Tabla 3.12. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 3,5-DCP ($[3,5\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.012 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

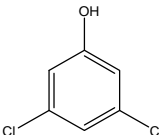
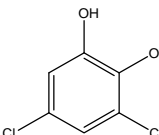
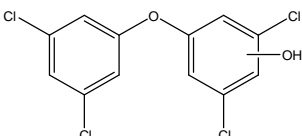
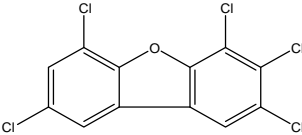
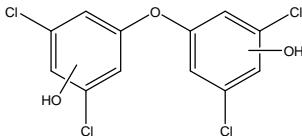
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	163		3,5-diclorofenol
2	178		3,5-dicloro-1,2-bencenodiol
3	324		3,5,3',5'-tetraclorohidroxidifenil éter
4	340		3,5,3',4',5'- pentaclorodibenzofurano
5 y 6	340		Isómeros de 3,5,3',5'- tetraclorodihidroxidifenil éter

Tabla 3.13. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 2,6-DCP ($[2,6\text{-DCP}]_0 = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 454 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

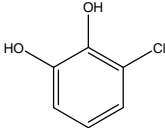
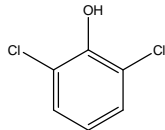
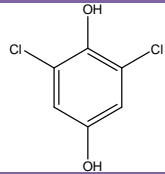
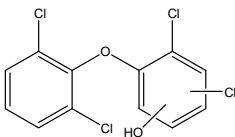
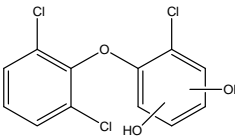
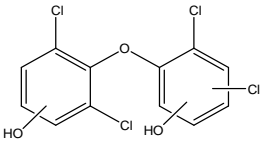
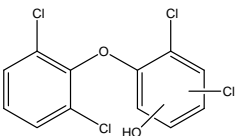
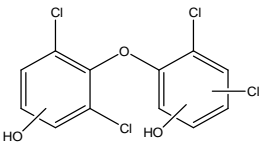
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	144		3-clorocatecol
2	163		2,6-diclorofenol
3	178		2,6-dicloro-1,4-bencenodiol
4	324		Isómeros de tetraclorohidroxidifenil éter
5	306		Isómeros de triclorodihidroxidifenil éter
6 y 7	340		Isómeros de tetraclorodihidroxidifenil éter
8	324		Isómeros de tetraclorohidroxidifenil éter
9	340		Isómeros de tetraclorodihidroxidifenil éter

Tabla 3.14. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 2,4,5-TCP ($[2,4,5\text{-TCP}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

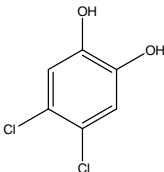
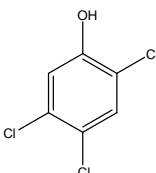
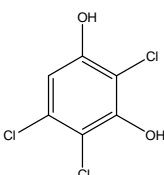
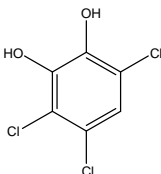
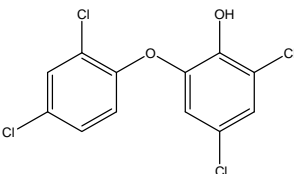
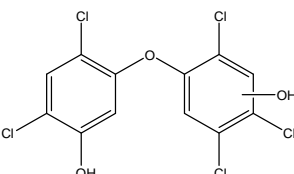
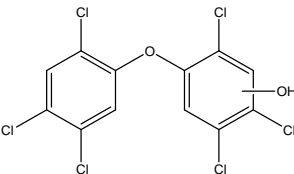
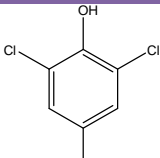
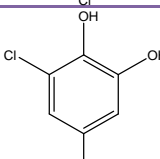
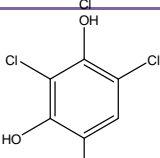
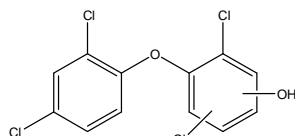
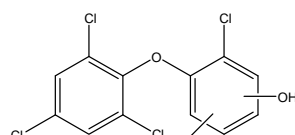
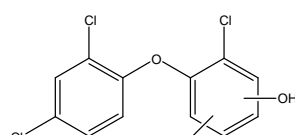
Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	178		4,5-dicloro-1,2-bencenodiol
2	198		2,4,5-triclorofenol
3	214		2,4,5-tricloro-1,3-bencenodiol
4	214		2,4,5-tricloro-1,6-bencenodiol o Pirocatecol
5	324		2,4,3',5'-tetracloro-2'- hidroxidifenil éter
6 y 7	374		Isómeros de 2,4,2',4',5'- pentaclorodihidroxidifenil éter
8	394		Isómeros de 2,4,5,2',4',5'- hexaclorohidroxidifenil éter

Tabla 3.15. Intermedios aromáticos identificados mediante GC/MS en la oxidación Fenton de 2,4,6-TCP ($[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pico	m/z	Estructura	Nombre del compuesto
1	198		2,4,6-triclorofenol
2	178		4,6-dicloro-1,2-benzenodiol
3	214		2,4,6-tricloro-1,5-benzenodiol
4	324		Isómeros de tetraclorohidroxidifenil éter
5	360		Isómeros de pentaclorohidroxidifenil éter
6	324		Isómeros de tetraclorohidroxidifenil éter

El mecanismo de reacción de la oxidación de compuestos fenólicos que da lugar a la formación de compuestos de condensación ha sido, en general, poco estudiado en la bibliografía. No obstante, del análisis de los esquemas de reacción propuestos se puede concluir que, en todos los casos, y tal y como se explicó en el apartado 3.1, la primera etapa es la hidroxilación del anillo aromático, cuyo posicionamiento se dirige fundamentalmente hacia las posiciones *orto*- y *para*- de la molécula. De acuerdo con Huang *et al.*, (1993), el ataque del radical hidroxilo a la molécula de clorofenol da lugar a la formación de un radical orgánico (radical clorohidroxiciclohexadienil o CIDHCD \cdot). El radical CIDHCD \cdot , en medio ácido, pierde una molécula de agua, resultando en la formación de diferentes formas resonantes

del radical cloro-fenoxilo (Duesterberg y Waite, 2007). Estos radicales son los que originarían la cadena de reacciones de acoplamiento oxidativo que propician la formación de compuestos de condensación diméricos, como los difenil éteres, bifenilos, dibenzofuranos y dioxinas. En la Figura 3.27 se recogen las estructuras resonantes del radical cloro-fenoxilo, así como la combinación de las mismas que da lugar a la formación de compuestos de condensación a partir de la oxidación del 2-CP. Este mecanismo está basado en el propuesto por Poerschmann *et al.*, (2009), quienes demostraron a través de la oxidación Fenton de 2-CP en condiciones subestequiométricas, que los radicales cloro-fenoxilo son los responsables de la formación de diferentes intermedios diméricos, entre los que destacó la formación de bifenilos y difenil éteres. El mecanismo de formación de dímeros aromáticos propuesto es también coherente con otros estudios centrados en la oxidación de clorofenoles y clorobencenos mediante reactivo Fenton, aunque en estos estudios no se proponían rutas de reacción que justificaran su formación (Sedlak y Andren, 1991; Basu y Wei, 2000).

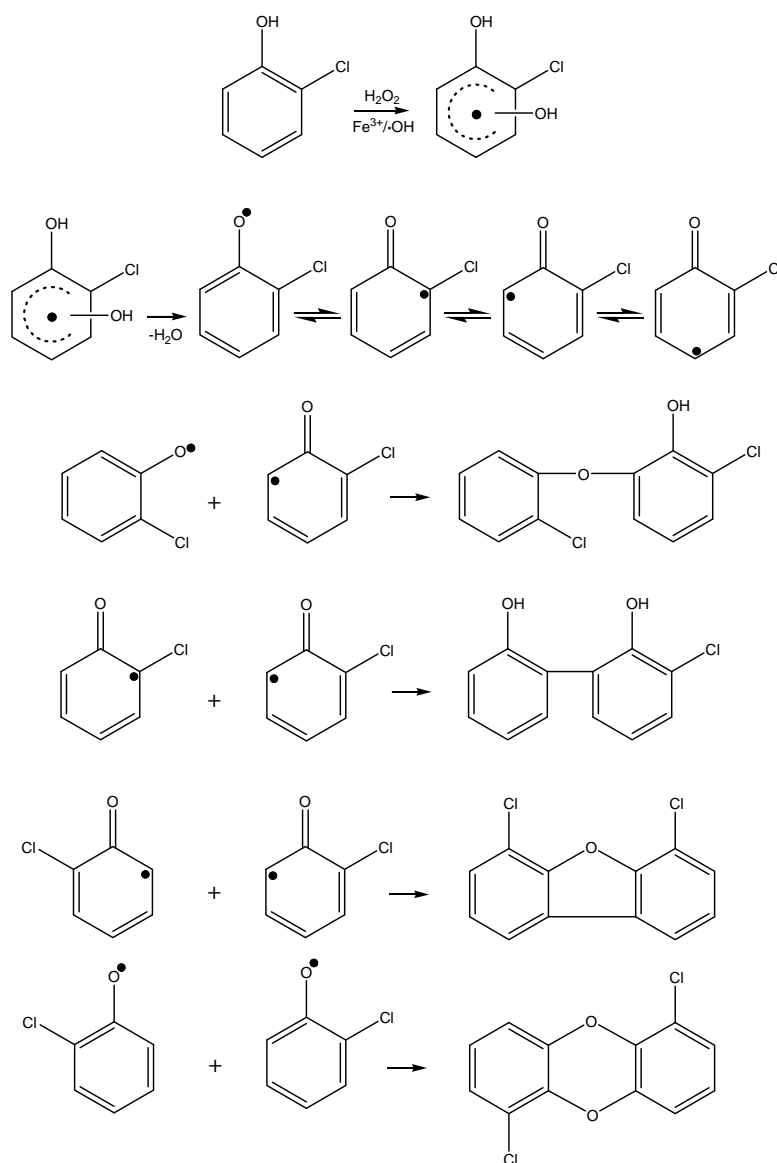


Figura 3.27. Formación de difenil éteres, bifenilos, dibenzofuranos y dibenzodioxinas a partir de reacciones de acoplamiento de especies resonantes del radical cloro-fenoxilo (Poerschmann *et al.*, 2009).

Como se ha comentado anteriormente, el grupo mayoritario de intermediarios diméricos identificados para todos los clorofenoles estudiados lo constituyen los difenil éteres clorados. En segundo lugar, destacan por su abundancia los bifenilos, mientras que las dioxinas y los dibenzofuranos sólo fueron detectados en trazas. La concentración de compuestos de condensación obtenidos fue similar para todos los clorofenoles estudiados, obteniéndose concentraciones inferiores en aquellos casos en los que se partió de una concentración inicial significativamente inferior (2,4,5-TCP y 2,4,6-TCP). Sin embargo, el 3,5-DCP dio lugar a una formación de

dímeros muy inferior, lo cual puede deberse a su mayor reactividad a la oxidación tal como se expuso anteriormente.

En el caso de los monoclorofenoles, la mayor cantidad de productos de condensación se produjo en la oxidación de 2-CP, con el que se obtuvo una concentración de aproximadamente 20 mg·L⁻¹. Este valor es coherente con el obtenido por *Poerschmann et al., (2009)*, quienes reportaron en la oxidación Fenton de 2-CP una concentración de 50 mg·L⁻¹ de compuestos diméricos, mayor que la detectada en este trabajo posiblemente debido a la derivatización de los compuestos con BTSFA, que pudo dar lugar a una mayor sensibilidad en su detección.

La oxidación de diclorofenoles dio lugar a una cantidad de compuestos de condensación similar a la obtenida al oxidar monoclorofenoles. No obstante, en este caso, la variedad de compuestos de condensación fue inferior, generándose fundamentalmente difenil éteres y apareciendo los dibenzofuranos en una proporción muy inferior. En este caso no se detectaron bifenilos ni dioxinas, lo cual resulta coherente con los productos de condensación obtenidos en la oxidación de triclorofenoles, donde solo pudieron ser detectados los difenil éteres.

Con el objetivo de determinar el efecto de la dosis de H₂O₂ en la eliminación de los compuestos de condensación identificados, ésta se varió del 20 al 100% de la cantidad estequiométrica teórica. Las Figuras 3.28 a 3.30 muestran la influencia de la dosis de H₂O₂ en la cantidad de productos de condensación obtenidos al término de las reacciones. Como se puede observar, la menor dosis de H₂O₂ fue la que condujo a la mayor concentración de este tipo de compuestos, siendo prácticamente eliminados al aumentar la dosis de oxidante hasta la concentración estequiométrica de H₂O₂.

Como se ha demostrado, el empleo de condiciones severas permite eliminar los productos de condensación formados en el proceso. De igual modo, *Detomaso et al., (2003)*, en su estudio sobre la oxidación de 2,4-DCP mediante reactivo Fenton a dos temperaturas diferentes (25 y 70 °C), observaron que tan sólo en el efluente de reacción del experimento llevado a cabo con las condiciones de operación más suaves se detectaban compuestos diméricos, con una relación *m/z* de 321 y 337. En definitiva, se puede concluir que los compuestos de condensación

producidos en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton pueden ser totalmente eliminados en el proceso si se utilizan unas condiciones de operación adecuadas.

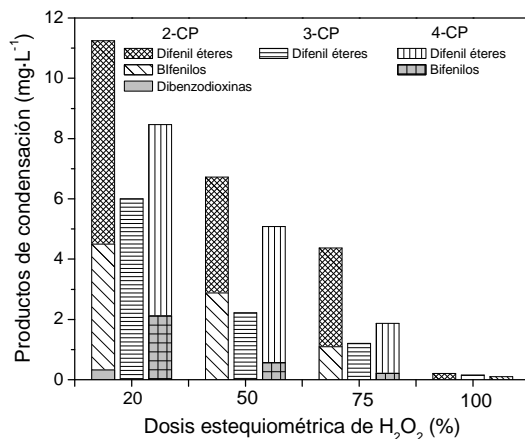


Figura 3.28. Productos de condensación obtenidos en la oxidación de monoclorofenoles mediante reactivo Fenton ($[2\text{-CP}]_0 = [3\text{-CP}]_0 = [4\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; tiempo de reacción: 4 h).

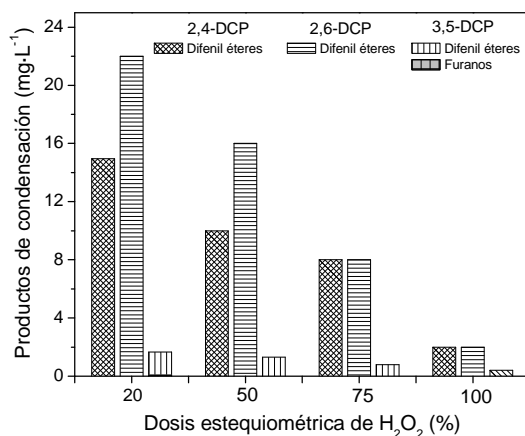


Figura 3.29. Productos de condensación obtenidos en la oxidación de diclorofenoles mediante reactivo Fenton ($[2,4\text{-DCP}]_0 = [3,5\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,6\text{-DCP}]_0 = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; tiempo de reacción: 4 h).

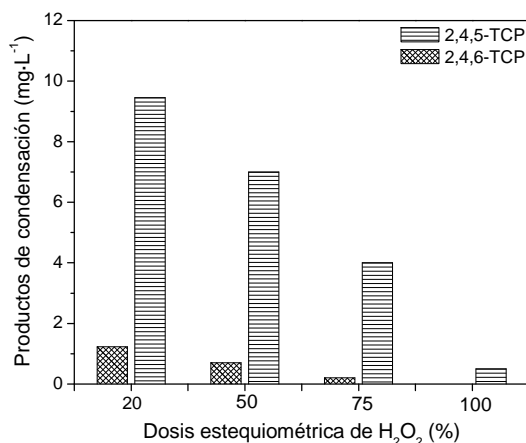


Figura 3.30. Productos de condensación obtenidos en la oxidación de triclorofenoles mediante reactivo Fenton ($[2,4,5\text{-TCP}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,4,6\text{-DCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; tiempo de reacción: 4 h).

La formación de dímeros de condensación no ocurre de forma exclusiva en el proceso Fenton, sino que se puede extrapolar a todos los procesos de oxidación avanzada, ya que su formación deriva de la oxidación mediante radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales originan la formación de compuestos aromáticos radicalicos. Aunque su estudio en bibliografía no está muy desarrollado, su formación sí ha sido reportada por diferentes autores. [Hirvonen *et al.*, \(2000\)](#), en su estudio de la oxidación avanzada de clorofenoles mediante UV/H₂O₂ y O₃, detectaron la presencia de compuestos de elevado peso molecular, los cuales aparecen recogidos en la Tabla 3.16. Los pesos moleculares de dichos intermediarios coinciden con los identificados en este trabajo, en el que se ha detectado un mayor número de compuestos. Similares resultados han sido obtenidos por [Fukushima y Tatsumi \(2001\)](#), [Raja *et al.*, \(2005\)](#) y [Czaplicka \(2006\)](#), quienes evidenciaron la formación de dibenzodioxinas y furanos en la oxidación de diferentes clorofenoles mediante foto-Fenton y fotólisis. Como se puede observar en la Figura 3.31, el mecanismo de formación de compuestos de condensación descrito en el proceso de eliminación de clorofenoles mediante foto-Fenton es muy similar al utilizado para describir el proceso Fenton. En ambos sistemas, el primer paso es la formación del radical ciclohexadieno, el cual puede dar lugar a la formación de dímeros mediante su unión con el propio clorofenol de partida, o bien, con otros compuestos aromáticos radicalicos, pudiendo formarse en este caso dioxinas. Las reacciones de

acoplamiento pueden, a su vez, generar compuestos mayores, produciéndose productos de condensación de varios anillos aromáticos enlazados.

Tabla 3.16. Intermedios de reacción detectados en la oxidación avanzada de 2-CP, 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP mediante UV/H₂O₂ y O₃ (Hirvonen *et al.*, 2000).

POA	Clorofenol (mg·L ⁻¹)	Oxidante (mg·L ⁻¹) y duración (min)	Clorofenol residual (mg·L ⁻¹)	Intermedios detectados (<i>m/z</i>) y número de isómeros
UV/H ₂ O ₂	2-CP (51,4)	1.360 (10)	25,7	144 (2); 220 (4); 254 (4)
	4-CP (51,4)	1360 (5)	30,8	144; 220; 254 (2)
	2,4-DCP (65,2)	40 (5)	44	178 (2); 288 (2); 304 (4); 322; 338 (3)
	2,4,6-TCP (79)	40 (10)	31,6	212; 338 (2); 354 (3); 356
O ₃	2-CP (51,4)	144 (30)	4,93	220; 254 (4)
	4-CP (51,4)	233 (45)	4,06	220; 254 (4)
	2,4-DCP (65,2)	15 (3)	3,85	322; 354 (2)
	2,4,6-TCP (79)	20,8 (4)	3,63	178; 194; 212; 338; 354

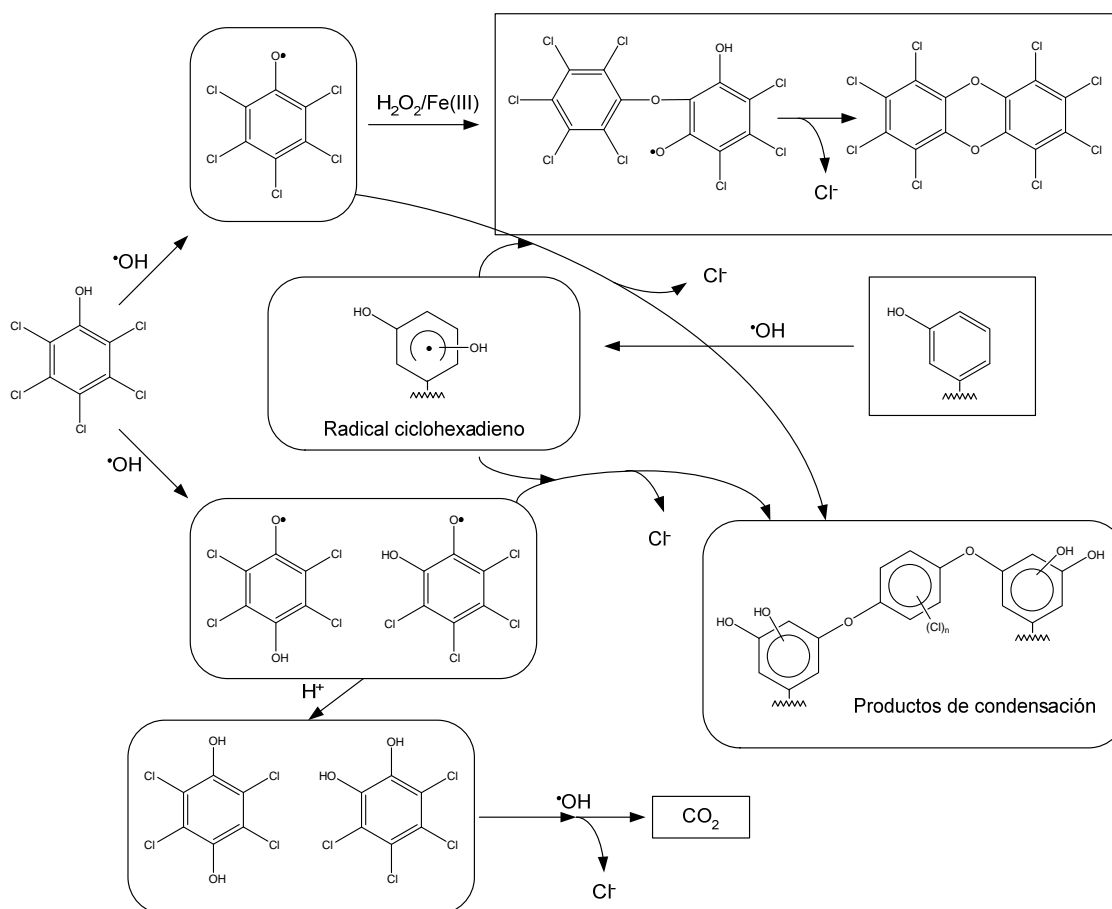


Figura 3.31. Mecanismo de degradación de PCP mediante foto-Fenton (Fukushima y Tatsumi, 2001).

3.2.4.2. Análisis de compuestos de condensación insolubles en el medio de reacción

Siguiendo la línea de la formación de difenil éteres, bifenilos, dibenzofuranos y dioxinas, las reacciones de acoplamiento oxidativo pueden generar trímeros, tetrameros, pentámeros, etc. Este proceso puede dar lugar finalmente a la formación de polímeros no solubles que tienden a sedimentar y separarse de la fase acuosa. Esta polimerización resultó visualmente evidente en la oxidación de los clorofenoles mediante la formación de un residuo sólido oscuro que permaneció en suspensión en el medio de reacción. En la Tabla 3.17 se recoge la concentración de sólido alcanzada, así como el porcentaje de sólido formado en la oxidación de clorofenoles con respecto a la concentración inicial de reactivo. Como se puede apreciar, el sólido formado representó un porcentaje considerable respecto a la concentración inicial de clorofenol, destacando fundamentalmente en las reacciones de 4-CP, 2,4-DCP y 2,6-DCP, donde alcanzó concentraciones muy significativas en el medio de reacción. En la Figura 3.32 se muestra el aspecto del sólido obtenido en la oxidación de los tres clorofenoles mencionados.

Tabla 3.17. Cantidad de sólido formado en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton.

Clorofenol	Concentración de sólido (mg·L ⁻¹)	[Sólido]/[CP] ₀ (%)
2-CP	40,0	2
3-CP	17,3	1,4
4-CP	114,7	5,7
2,4-DCP	177,0	8,9
3,5-DCP	19,0	0,95
2,6-DCP	94,0	10,4
2,4,5-TCP	1,66	0,37
2,4,6-TCP	1,0	1

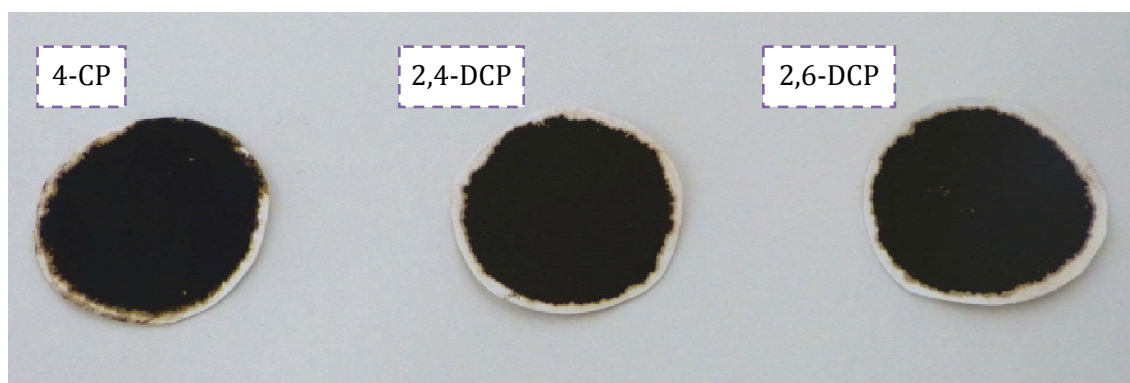


Figura 3.32. Fotografía de los sólidos extraídos en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,6-DCP con reactivo Fenton ($[4\text{-CP}]_0 = [2,4\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,6\text{-DCP}]_0 = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20\%$ de la cantidad estequiométrica teórica).

El sólido fue insoluble en el medio de reacción (pH 3) pero soluble en medio básico (NaOH 1 M), lo cual representa una propiedad común de los ácidos húmicos. Este tipo de compuestos contiene habitualmente una compleja mezcla de diferentes ácidos orgánicos carboxílicos y grupos fenólicos, los cuales forman fácilmente complejos con iones, como Fe^{2+} o Fe^{3+} . Los resultados obtenidos en este trabajo son coherentes con los obtenidos por Zazo (2004) en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton, y también con los reportados por Poerschmann *et al.*, (2009), quienes detectaron la formación del sólido durante la oxidación de 2-CP con reactivo Fenton. De acuerdo con Poerschmann *et al.*, (2009), estos compuestos clorados presentan propiedades muy similares a los ácidos húmicos y podrían tener propiedades mutagénicas y/o carcinogénicas por su alto contenido en cloro.

Con el objetivo de arrojar información sobre su naturaleza, el sólido formado durante la oxidación de clorofenoles fue analizado mediante análisis químico elemental y fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Se seleccionó para este estudio el sólido obtenido en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,6-DCP, ya que fueron los clorofenoles con los que se produjo una mayor cantidad del mismo. Las técnicas de análisis empleadas permitieron conocer la composición porcentual de los elementos que forman el sólido, la cual se encuentra recogida en la Tabla 3.18. De acuerdo con dichos valores, el sólido contiene principalmente carbono y oxígeno, lo que sugiere que su constitución está basada en polímeros orgánicos. Cabe ser destacado el porcentaje de cloro, el cual es aproximadamente

el doble para los diclorofenoles respecto al monoclorofenol, lo que se relaciona directamente con el contenido inicial en cloro del compuesto.

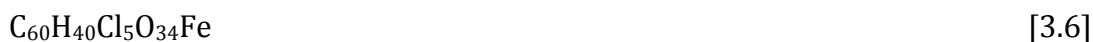
Tabla 3.18. Composición del sólido formado en las reacción de oxidación de 4-CP.

Clorofenol	C (%)	H (%)	Cl (%)	Fe (%)	O (%)*
4-CP	46,4	2,6	12,6	3,6	34,8
2,4-DCP	43,3	2,0	21,2	1,0	32,5
2,6-DCP	43,5	2,3	25,6	0,5	28,1

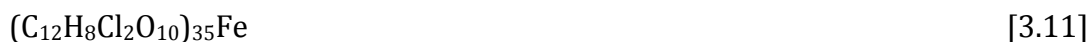
*O (%): por diferencia.

Los resultados obtenidos son coherentes con los reportados por *Kwon et al.*, (1999), quienes obtuvieron el siguiente análisis elemental para el sólido obtenido en la oxidación de 4-CP mediante reactivo Fenton: C (40%), H (2,7%), O (27%) y Fe (6,6%). El mayor contenido de hierro de este sólido respecto al obtenido en el presente trabajo se puede relacionar con la mayor concentración de hierro empleada por estos autores.

En base a la proporción de cada elemento, se propusieron las siguientes fórmulas empíricas para el sólido formado en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,6-DCP, respectivamente:



que agrupadas en forma de dímeros de anillos aromáticos proporcionaron las siguientes relaciones respecto al hierro:



Con el objetivo de determinar la estructura molecular de los sólidos formados, se realizaron ensayos de RMN de los sólidos obtenidos en la oxidación de los diclorofenoles. Los análisis de RMN fueron, tanto de protón, como de

carbono 13, obteniéndose la correlación de H-C13 mostrada en las Figuras 3.33 y 3.34.

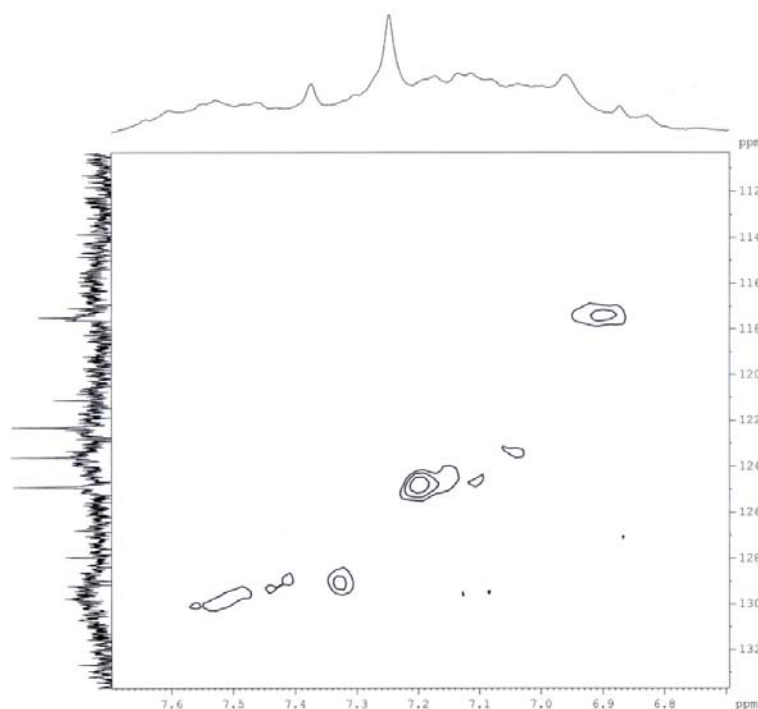


Figura 3.33. Correlación de los espectros de RMN de protón y carbono del sólido obtenido con 2,4-DCP.

La complejidad del polímero formado hace que la determinación exacta de la estructura resulte inviable. Sin embargo, a partir de los datos obtenidos con RMN y de las fórmulas moleculares anteriormente descritas se pueden abstraer varias conclusiones acerca de cómo están organizados los hidrógenos y los carbonos en la molécula. En este sentido, a partir de la suma de los resultados obtenidos mediante la integración de los picos del espectro de protón y su comparación con el número de hidrógenos de la molécula (Ecuaciones [3.7] y [3.8]) se determinaron los porcentajes de hidrógeno que forman parte de grupos hidroxilo y compuestos aromáticos. Así, el sólido formado a partir de 2,4-DCP contiene un 53% de hidrógeno aromático y un 46% unido a oxígeno (grupos hidroxilo). Por su parte, el 2,6-DCP contiene un 58% de hidrógeno aromático y 38% en forma de grupos hidroxilo. Por lo tanto, se puede concluir que se trata de un complejo polímero formado por anillos aromáticos y que se encuentra altamente hidroxilado. Una posible estructura para este polímero se muestra en la Figura 3.35.

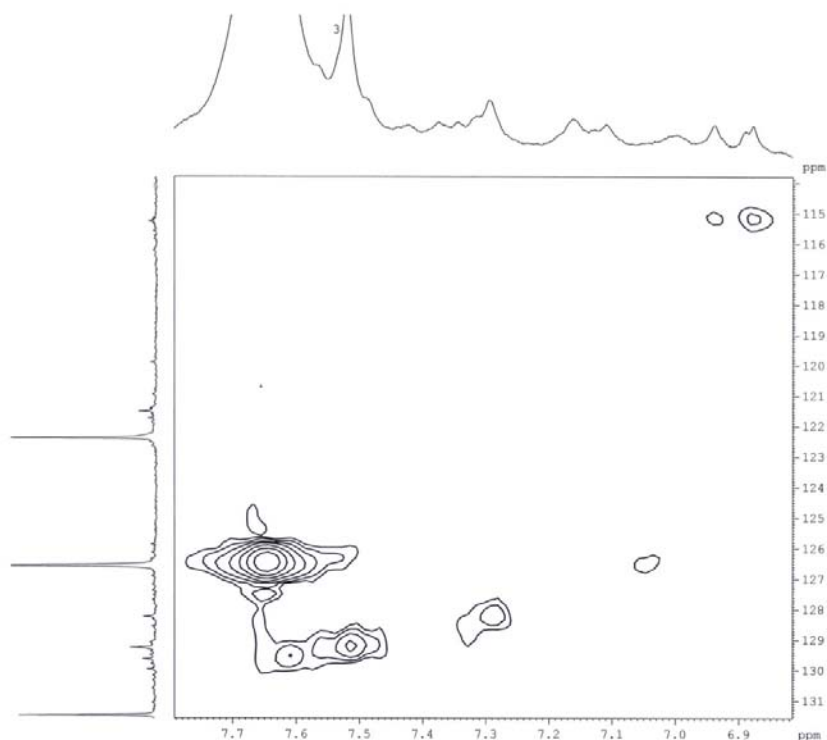


Figura 3.34. Correlación de los espectros de RMN de protón y carbono del sólido obtenido con 2,6-DCP.

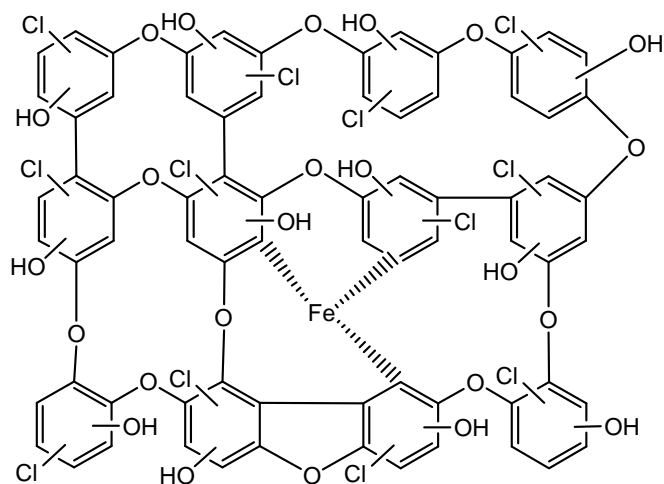


Figura 3.35. Modelo del polímero formado durante la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton.

3.2.5. ESTUDIO DE LA ECOTOXICIDAD DE LOS EFLUENTES DE REACCIÓN

Como ha quedado de manifiesto a lo largo de este Capítulo, el reactivo Fenton representa una buena alternativa para la eliminación de compuestos clorofenólicos en aguas residuales siempre que se utilicen las condiciones de operación adecuadas. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos en los que se estudia la eficacia de este proceso sólo se tiene en cuenta la evolución de la concentración inicial del contaminante (Barbeni *et al.*, 1987; Tang y Huang, 1996a; Tang y Huang, 1996b; Oliveira *et al.*, 2006; Hong *et al.*, 2008; Saritha *et al.*, 2009), la concentración de cloruros producida como consecuencia de la oxidación de la molécula (Tang y Huang, 1995), o bien, la reducción de COT o DQO alcanzada en el proceso (Kavitha y Palanivelu, 2003). En este sentido, de acuerdo con la Ley 10/93 de la Comunidad de Madrid, el vertido industrial, además de carecer totalmente de cualquier clorofenol, pues su vertido está totalmente prohibido, y de presentar una determinada concentración máxima de parámetros globales como DQO ($1.750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), debe cumplir un valor máximo en lo que respecta a la toxicidad del efluente (25 U.T.), lo cual debe evaluarse mediante ensayos de toxicidad normalizados, entre los que se incluye el bioensayo de luminiscencia.

Los estudios de ecotoxicidad aplicados al proceso Fenton en el tratamiento de clorofenoles no son muy abundantes en la literatura. En general, en dichos estudios se utilizan altas concentraciones de oxidante con lo que la ecotoxicidad del efluente disminuye drásticamente al final de la reacción (Chamarro *et al.*, 2001; Murcia *et al.*, 2009). En estos trabajos se suele hablar del proceso Fenton como un tratamiento primario de las aguas con el objetivo de eliminar la carga tóxica de las mismas, al que seguiría un tratamiento secundario en el que se completaría el proceso mediante la degradación de los compuestos más biodegradables obtenidos en la oxidación.

La evolución de la ecotoxicidad en la oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton está íntimamente relacionada con las concentraciones de las especies intermedias, especialmente los intermedios aromáticos. En la Figura 3.36 se recogen los valores de EC_{50} de muchos de los intermedios identificados en la oxidación de clorofenoles. No ha sido posible la recolección de valores de ecotoxicidad de todos los intermedios identificados, pues muchos de ellos no son

comerciales. No obstante, a pesar de dicha limitación, y con los valores de EC_{50} recogidos, sí se puede concluir de forma general, que la disminución de ecotoxicidad se favorece con la eliminación de los productos aromáticos, los cuales presentan una ecotoxicidad similar o incluso mayor que los clorofenoles de partida. De este modo, la ausencia de productos aromáticos, y por tanto, la abundante formación de ácidos orgánicos de cadena corta es indicativa de una reducción muy importante en la ecotoxicidad del efluente. Los valores recogidos en la Figura 3.36 fueron obtenidos mediante el análisis directo de las muestras con el ensayo normalizado de biolumiscencia (ISO 11348-3:1998), y han sido contrastadas con las ya reportadas en bibliografía (Kaiser y Palabrica, 1991; Pera-Titus *et al.*, 2004; Ahlborg y Thunberg, 1980; Paasivirta *et al.*, 1980; Zazo, 2004).

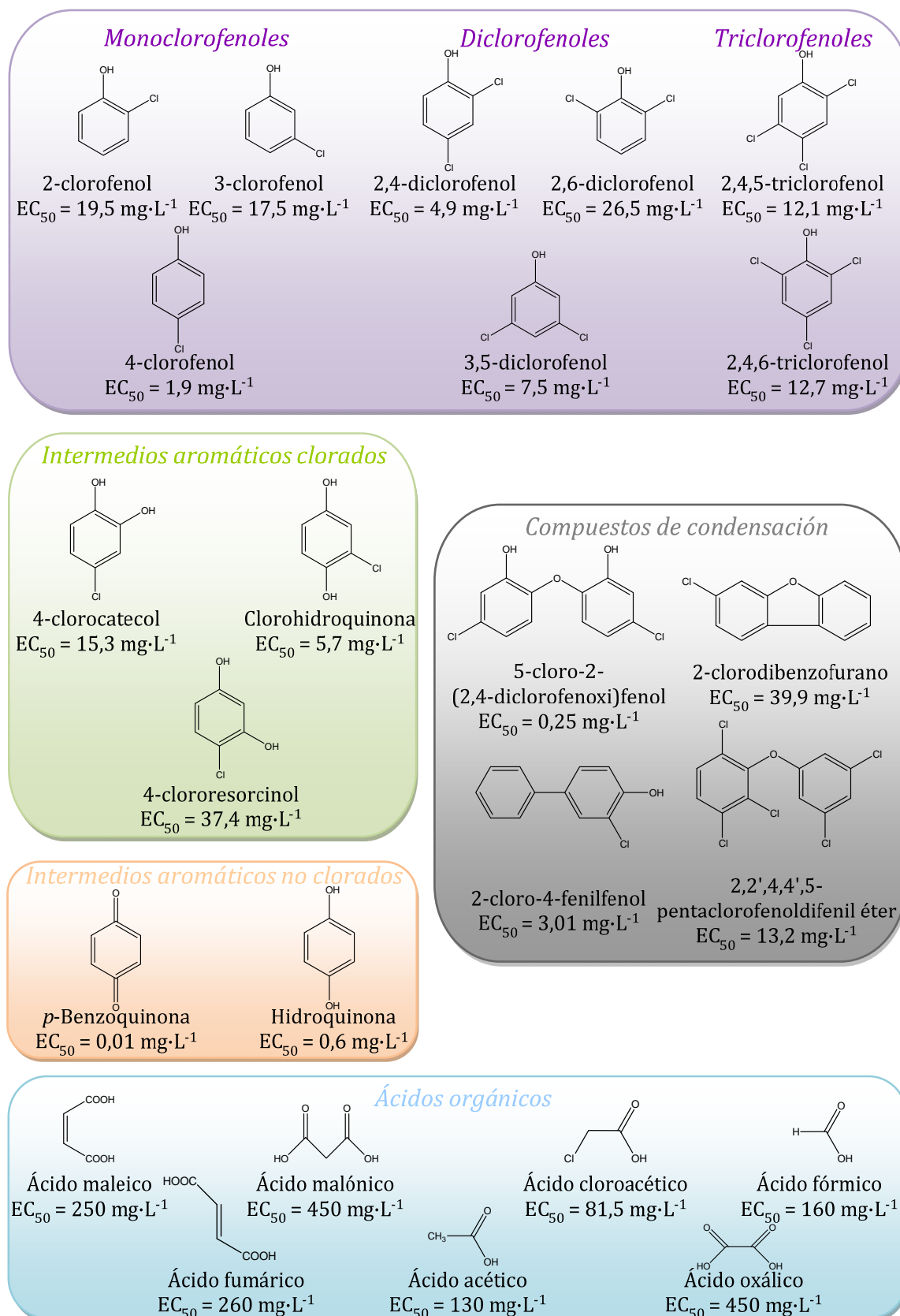


Figura 3.36. EC_{50} de los clorofenoles tratados en el presente estudio, así como de los intermedios producidos en la oxidación de los mismos mediante reactivo Fenton.

Con el objetivo de determinar la ecotoxicidad real de los efluentes de reacción, éstos fueron analizados *in situ* al término de cada experimento. Los valores de ecotoxicidad obtenidos, así como la ecotoxicidad inicial del efluente aparecen recogidos en la Tabla 3.19. Como se puede observar, a pesar de que el empleo de condiciones altamente subestequiométricas (20% de la dosis teórica estequiométrica de H_2O_2) condujo a una elevada conversión de sustrato inicial en todos los clorofenoles estudiados (superior al 90%), los efluentes finales de reacción mostraron valores de ecotoxicidad superiores a los iniciales excepto en el caso de 4-CP, 2,4-DCP y 3,5-DCP, en los que los valores de ecotoxicidad disminuyeron ligeramente. El aumento en la ecotoxicidad tras la reacción en estas condiciones parece estar relacionado con los productos de condensación y los bencenodiolos clorados formados, ya que los ácidos orgánicos poseen valores muy bajos de ecotoxicidad y los intermedios aromáticos no clorados no fueron detectados o se hallaron en trazas en los experimentos llevados a cabo en condiciones subestequiométricas. Por su parte, el aumento de la dosis de H_2O_2 por encima del 50% de la dosis estequiométrica teórica permitió reducir notablemente la ecotoxicidad de los efluentes, llegando a ser no tóxicos cuando se empleó la dosis estequiométrica de H_2O_2 .

Tabla 3.19. Valores de ecotoxicidad (U.T.) obtenidos en la oxidación de clorofenoles mediante oxidación Fenton.

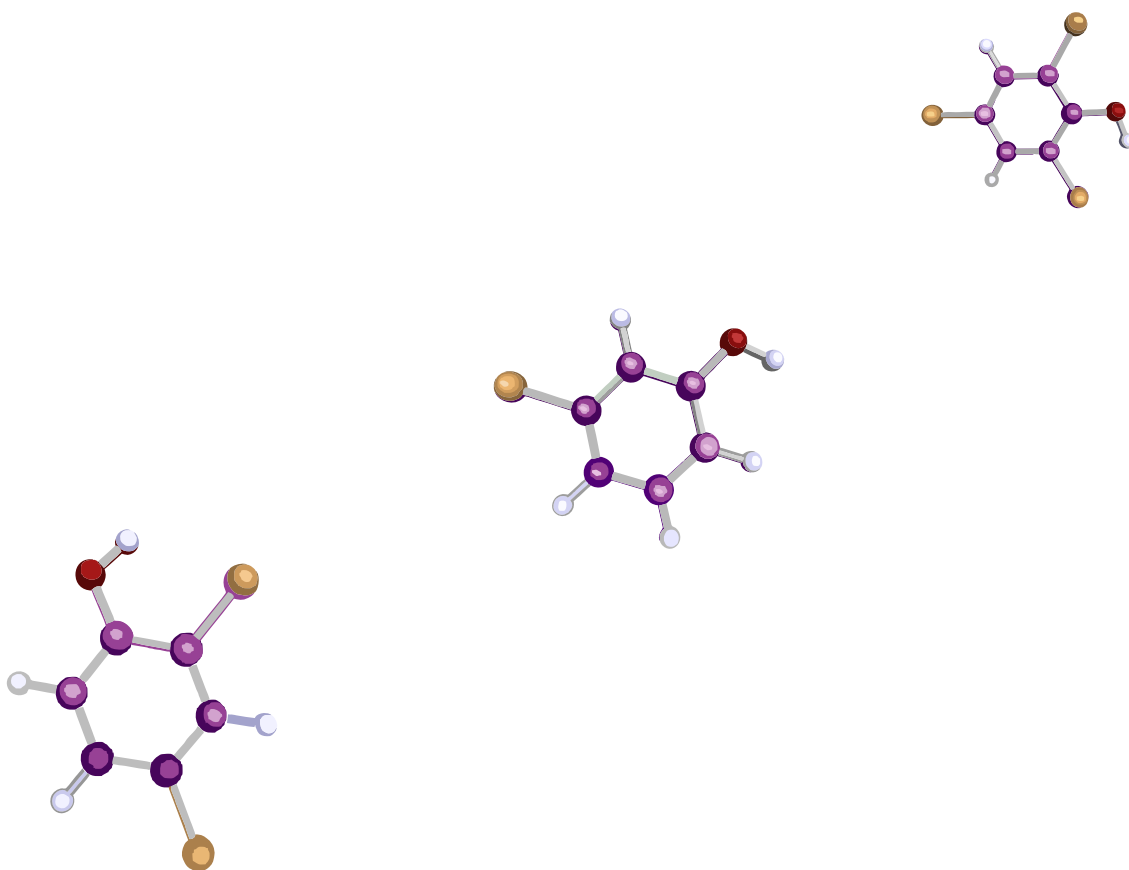
Clorofenol	Muestra inicial	Dosis de H_2O_2			
		20%	50%	75%	100%
2-CP	102,4	256,4	25,1	25,0	<1,0
3-CP	114,2	571,4	30,6	22,2	<1,0
4-CP	1052,6	284,6	59,2	31,7	<1,0
2,4-DCP	408,2	289,9	35,7	18,2	<1,0
2,6-DCP	33,9	98,9	12,5	6,8	<1,0
3,5-DCP	266,7	217,4	25,4	10,8	<1,0
2,4,5-TCP	37,2	67,2	14,8	6,9	<1,0
2,4,6-TCP	7,9	11,0	4,2	3,4	<1,0

Los resultados de ecotoxicidad mostrados en este trabajo pretenden poner de manifiesto que el proceso Fenton, aunque es muy efectivo en la eliminación de clorofenoles, puede significar un grave riesgo si no se utiliza adecuadamente. Es decir, la posibilidad de reducir los costes mediante una disminución de la dosis de H_2O_2 puede llegar a ser contraproducente. Dichos resultados son coherentes con

trabajos recientes encontrados en bibliografía, en los que se ha demostrado que la reducción de la ecotoxicidad mediante la aplicación del proceso Fenton a efluentes contaminados con clorofenoles depende en gran medida de las condiciones de operación utilizadas.

Pérez-Moya *et al.*, (2007) estudiaron la ecotoxicidad con bacterias *E. coli* a lo largo de la reacción de oxidación de 2-CP con reactivo Fenton a 25 °C, concluyendo que la degradación parcial de clorofenoles conducía a niveles de toxicidad similares al del reactivo inicial. Según estos autores, incluso tasas de degradación de COT del 90% resultaron insuficientes para alcanzar una disminución aceptable de la ecotoxicidad.

La naturaleza de los intermedios formados durante la oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton es similar a la obtenida con otros procesos de oxidación avanzada, en los que recientemente también se ha demostrado la presencia de compuestos de condensación (Hirvonen *et al.*, (2000); Fukushima y Tatsumi (2001); Raja *et al.*, (2005); Czaplicka, (2006)). Por tanto, cabe esperar que los resultados de toxicidad obtenidos al aplicar el tratamiento Fenton también se puedan extrapolar al resto de procesos de oxidación. En este sentido, Shang *et al.*, (2006) obtuvieron un aumento de la ecotoxicidad, mediante el ensayo de bioluminiscencia, en el tratamiento de 2-CP con ozono. Dicho aumento fue especialmente significativo en los estadios iniciales de la oxidación, lo cual representaría una importante limitación para la aplicación del tratamiento en el caso de que estos intermedios de elevada toxicidad no fueran finalmente oxidados. Resultados similares fueron obtenidos por Andreozzi *et al.*, (2011) en la oxidación avanzada de 3,4-diclorofenol mediante foto-Fenton. En el estudio demostraron, empleando un ensayo de toxicidad basado en el alga *Pseudokirchneriella subpicata*, que la toxicidad aumentaba de forma significativa en los estadios intermedios de la reacción, llegando a triplicarse su valor en el transcurso de la misma.



CAPÍTULO 4

*Oxidación de clorofenoles
mediante Fenton heterogéneo
con catalizadores $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$*





CAPÍTULO

4

Oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo con catalizadores $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$

En el Capítulo 3 se estudió la oxidación de clorofenoles con reactivo Fenton en fase homogénea. En este estudio se encontraron varias limitaciones al proceso; entre ellas, destaca la formación de compuestos de elevado peso molecular y alta toxicidad, como los clorodifenil éteres, los clorobifenilos, los clorodibenzofuranos y las clorobenzodioxinas cuando se emplean bajas dosis de H_2O_2 y Fe^{3+} . La formación de compuestos de condensación condujo a la aparición de un sólido oscuro, un polímero orgánico altamente hidroxilado y clorado, que permaneció en suspensión en el medio de reacción. La formación de dímeros o polímeros confirieron al efluente final de reacción una toxicidad similar, o incluso superior, a la que presentaron los clorofenoles inicialmente tratados. Aunque estas circunstancias tuvieron lugar cuando se emplearon dosis de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica, limitan el empleo del proceso Fenton, ya que la tendencia apunta a la reducción en la cantidad de H_2O_2 empleada, el factor más importante en la economía del proceso.

Con el objetivo de superar las limitaciones encontradas en la oxidación de clorofenoles en fase homogénea, en este Capítulo se aborda la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo. El empleo de catalizadores sólidos permite además, paliar uno de los inconvenientes propios del proceso homogéneo: la necesidad de recuperar las sales de hierro empleadas antes del vertido final del efluente tratado. En este sentido, se prepararon catalizadores de hierro soportados sobre γ -alúmina, soporte muy utilizado en procesos de hidrogenación e hidrodecloración catalítica, pero relativamente poco estudiado para su aplicación en procesos de oxidación avanzada.

Los siguientes apartados se centran en el estudio del proceso Fenton heterogéneo aplicado al tratamiento de clorofenoles. Siguiendo la misma estructura que en el Capítulo 3, en este Capítulo se aborda la influencia de la dosis de H_2O_2 en el proceso de oxidación de disoluciones concentradas de diferentes clorofenoles, prestando especial atención a la formación de compuestos de condensación y a la evolución de la ecotoxicidad. Dicho estudio se realizó utilizando un catalizador de hierro soportado sobre γ -alúmina preparado con las condiciones óptimas reportadas en la bibliografía (Bautista *et al.*, 2010). Una vez estudiado el proceso y evaluada la actividad de dicho catalizador, se trató de mejorar el sistema heterogéneo mediante la modificación del método de preparación del catalizador, con el doble objetivo de favorecer su separación del medio de reacción, así como de incrementar la velocidad del proceso. A continuación, se evaluó la estabilidad de los dos catalizadores mediante sendos ensayos en continuo. Finalmente, se propuso un modelo cinético capaz de describir la evolución del COT a lo largo de la reacción de oxidación en presencia de ambos catalizadores.

4.1. CATALIZADOR $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$

Las buenas propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y el coste relativamente bajo de la alúmina la convierten en un soporte muy utilizado en la preparación de catalizadores. Como se puso de manifiesto en la introducción, su empleo destaca en procesos de hidrogenación e hidrodecloración catalítica (Schüth *et al.*, 1998; Kopinke *et al.*, 2003; Babu *et al.*, 2009; Díaz *et al.*, 2009). A pesar de no

haber sido muy utilizada en procesos de oxidación avanzada, recientemente ha sido reportada como soporte catalítico de hierro, siendo un catalizador muy estable y efectivo en el proceso Fenton heterogéneo (Bautista *et al.*, 2010; Bautista *et al.*, 2011).

En este trabajo se sintetizó un catalizador de hierro soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando las condiciones óptimas de preparación para el empleo del mismo en procesos de oxidación avanzada de contaminantes orgánicos (Bautista *et al.*, 2010). De este modo, el catalizador se impregnó con un 4% de hierro en peso y fue calcinado a 300 °C. Bautista *et al.*, (2010) realizaron un estudio de las condiciones de preparación de los catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuya actividad catalítica fue posteriormente evaluada en la oxidación avanzada de aguas residuales de la industria cosmética, concluyendo que un 4% de contenido en hierro daba lugar a una mejor dispersión y a una distribución homogénea de la fase activa. Por su parte, a la temperatura de calcinación de 300 °C se detectó una mayor proporción de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de diámetro comprendido entre 5 y 7,5 nm, lo que proporcionó una mayor actividad catalítica.

4.1.1. CARACTERIZACIÓN

En la Tabla 4.1 se recoge el contenido en hierro, determinado por ICP-MS, así como el área BET y el área externa del catalizador preparado y del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, la Figura 4.1 recoge las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del soporte y del catalizador preparado. Como se puede apreciar, la impregnación con hierro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no afectó significativamente a la distribución de poros, pues la cantidad de N_2 adsorbido no se vio disminuida. Por otra parte, la similitud entre los valores de área BET y área externa, así como la forma de la isoterma, de tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer *et al.*, 1938), permiten concluir que se trata de un sólido mesoporoso.

Tabla 4.1. Superficie específica, área externa y contenido en hierro del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Muestra	Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	At ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe (%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	136	135	3,86
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	137	136	--

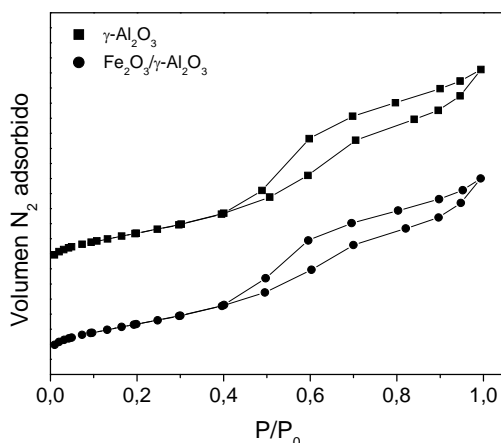


Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las fases cristalinas del soporte y del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se analizaron mediante difracción de rayos X. En la Figura 4.2 se recogen los difractogramas del soporte y del catalizador. En el primero únicamente aparece la fase cristalina correspondiente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que en el catalizador también aparece la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). De acuerdo con la ficha PDF 04-008-4096 los tres picos de mayor intensidad relativa, correspondientes a la fase cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aparecen a valores del ángulo 2θ de 37,5, 45,5 y 66,4. Por otra parte, los picos de mayor intensidad relativa correspondientes a la fase cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aparecen, según la ficha PDF 04-008-7623, a unos ángulos 2θ de 24,3, 33,2, 35,7, 54,2 y 62,5. La naturaleza de la fase activa de hierro como hematita en catalizadores de hierro soportados ha sido presentada con anterioridad por otros autores (Al Hayek *et al.*, 1985; Melero *et al.*, 2004).

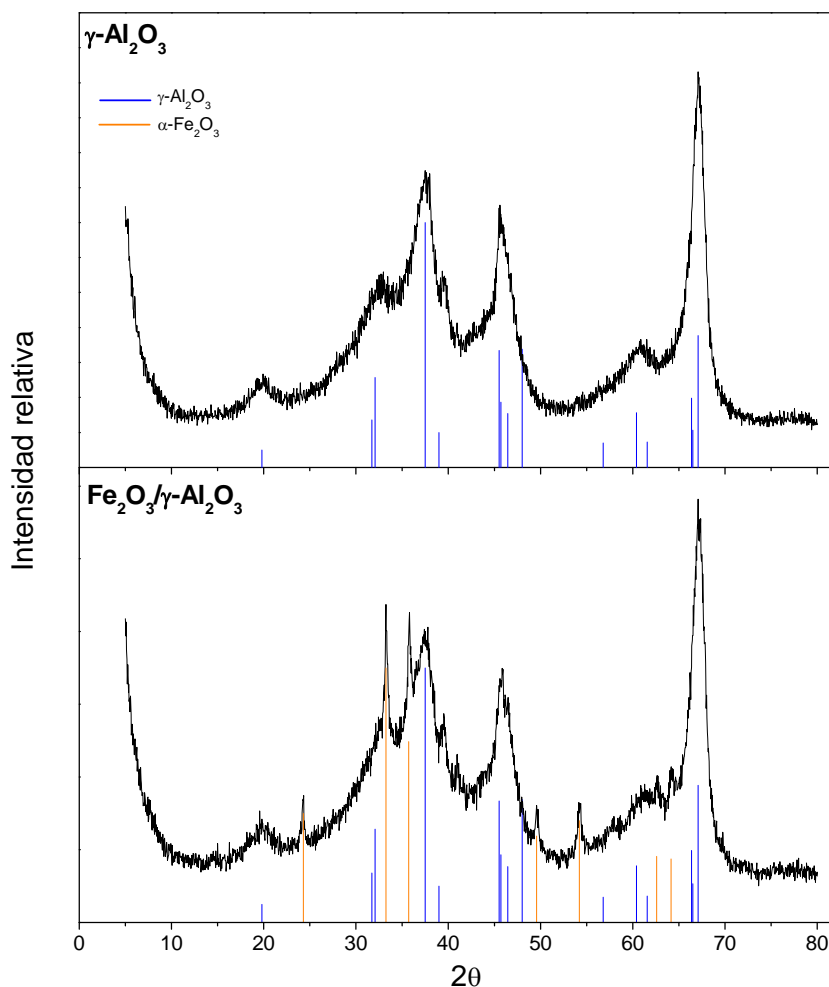


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores fueron analizados por espectroscopia Mössbauer con el objetivo de obtener información acerca de la naturaleza y distribución del tamaño de las partículas de hierro.

En la Figura 4.3A se recoge el espectro a temperatura ambiente del catalizador. Como se puede observar, consta de un doblete central y una distribución de campos magnéticos hiperfinos (sextete). El valor promedio de campo de dicha distribución ($H \approx 49,7$ T) es típico de pequeñas partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Kündig *et al.*, 1966), inferiores al tamaño “bulk”, el cual presenta un valor de campo típico de 51,5 T (Greenwood y Gibb, 1971).

En la Tabla 4.2 se recogen los parámetros más importantes del espectro Mössbauer a temperatura ambiente (295 K) y a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

El espectro Mössbauer a 77 K del catalizador, obtenido para poder definir con mayor precisión el tamaño de partícula, se muestra en la Figura 4.3B. Consta de un doblete central y de un sextete magnético, con unos parámetros Mössbauer (Tabla 4.2) típicos de partículas pequeñas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Greenwood y Gibb, 1971). A bajas temperaturas, sólo las partículas más pequeñas permiten una relajación rápida del campo magnético efectivo, es decir, sólo aquellas con un diámetro inferior a 5-7,5 nm (Gruverman y Seidel, 1976) son superparamagnéticas. Por esta razón, como se observa en la Tabla 4.2, en los espectros Mössbauer de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a baja temperatura (77 K) disminuye el área atribuible al doblete superparamagnético, en favor del sextete característico de la forma antiferromagnética (Long, 1984).

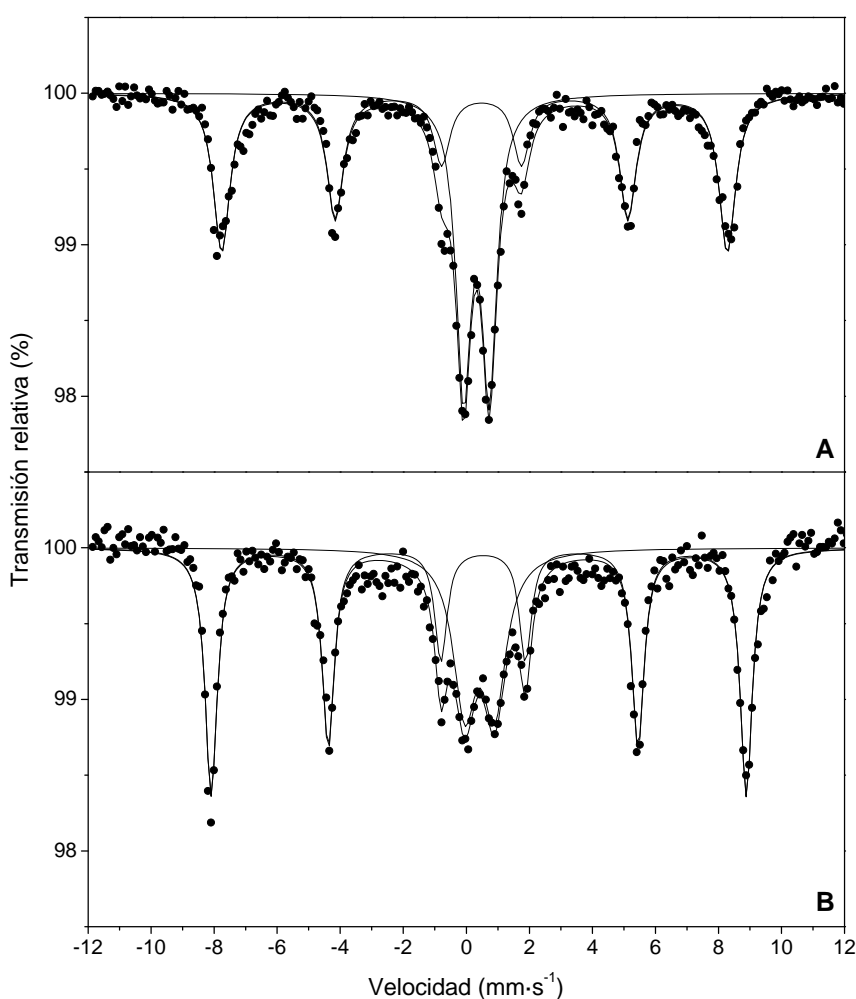


Figura 4.3. Espectros Mössbauer del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente (A) y a 77 K (B).

Tabla 4.2. Parámetros Mössbauer del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

T (K)	IS* (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	%	Componente espectral
295	0,32	0,82	-	42	doblete
	0,37	-0,22	49,7	58	sextete
77	0,42	0,95	-	34	doblete
	0,46	-0,14	52,6	66	sextete

*El desplazamiento isomérico es relativo a $\alpha\text{-Fe}$.

Para completar el estudio de la fase activa de hierro de catalizador, éste fue analizado por XPS. Su análisis reveló la existencia de dos picos bien definidos en la región espectral correspondiente al nivel 2p del Fe (Figura 4.4). De acuerdo con la bibliografía (Yamashita y Hayes, 2008), ambos picos, cuyos máximos se obtuvieron

a 711 y 724,5 eV, respectivamente, corresponden al doblete que da lugar la presencia de óxido de hierro (III) en el catalizador.

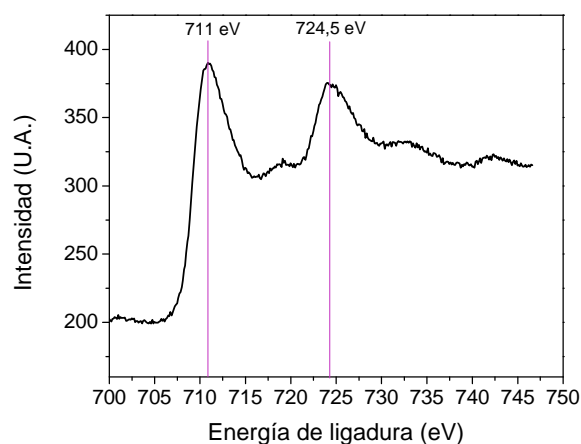


Figura 4.4. Región espectral correspondiente al Fe 2p del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 4.5 recoge la deconvolución de la región espectral correspondiente a la región Fe 3p del catalizador. La existencia de una única banda cuyo máximo se encuentra a una energía de ligadura de 55,6 eV confirma la presencia en el catalizador de una única especie de hierro, Fe (III) y, más concretamente, de la especie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Yamashita y Hayes, 2008; Descostes *et al.*, 2000).

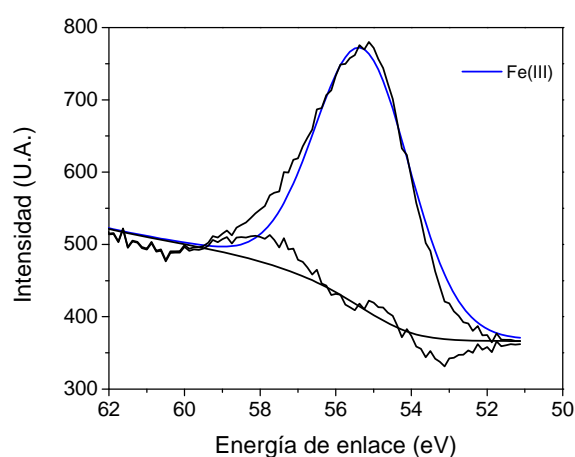


Figura 4.5. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Fe 3p del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permitió confirmar la distribución relativamente homogénea de la fase activa sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.6).

Asimismo, en la Figura 4.7 se representa la distribución de tamaños de las partículas de Fe_2O_3 en el catalizador, determinada a partir de las micrográficas, tal y como se expuso en el Capítulo 2. La mayoría de las partículas se sitúan en el intervalo de diámetro de partícula entre 5 y 40 nm, alcanzando el tamaño medio de las partículas de hierro el valor de 25 nm. Este valor es coherente con el tamaño medio de cristalito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, calculado mediante la ecuación de Scherrer, descrita en el Capítulo 2, situándose en torno a los 29 nm.

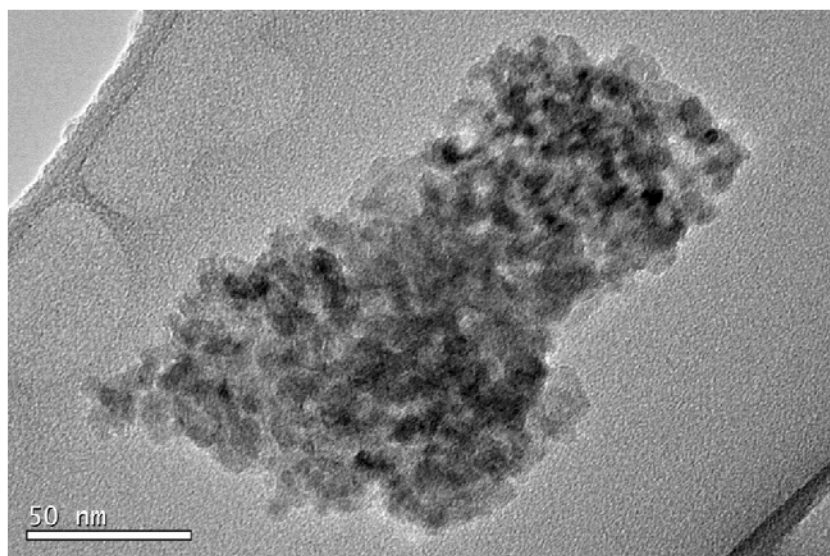


Figura 4.6. Micrografía obtenida por TEM del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

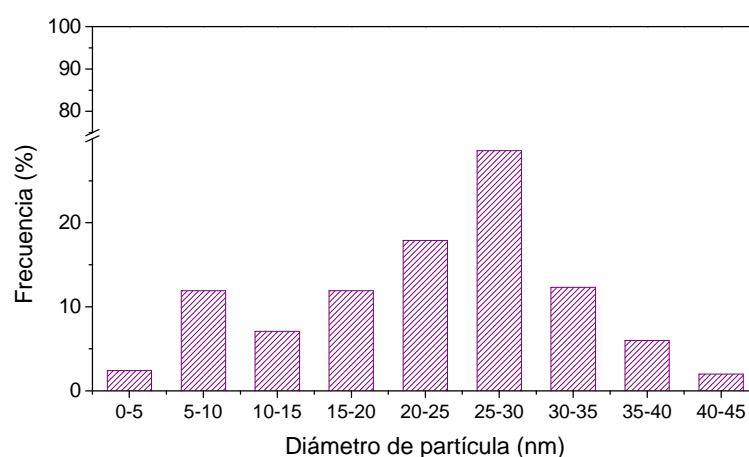


Figura 4.7. Distribución del tamaño de partícula de Fe en el catalizado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2. OXIDACIÓN DE CLOROFENOLES CON H_2O_2 EMPLEANDO EL CATALIZADOR $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En este apartado se aborda el estudio de la oxidación de clorofenoles empleando el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se comenzó evaluando la capacidad adsorbente del catalizador, así como su capacidad para descomponer el H_2O_2 . Posteriormente, se estudió su actividad catalítica en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP, prestando especial interés a los compuestos de condensación formados durante el proceso, así como a la ecotoxicidad de los efluentes de reacción.

4.2.1. ESTUDIOS PREVIOS

Antes de llevar a cabo el estudio de oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizaron ensayos para conocer la capacidad adsorbente del catalizador, así como su capacidad para descomponer el H_2O_2 .

4.2.1.1. Adsorción de 4-CP sobre el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La capacidad adsorbente del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue evaluada en ausencia de H_2O_2 , utilizando una disolución de 4-CP en un ensayo de cuatro horas de duración en el que se reprodujeron las condiciones típicas que posteriormente se emplearán en los estudios de actividad catalítica (50 °C, $\text{pH}_0 = 3$). La Figura 4.8 muestra la evolución de la concentración de 4-CP a lo largo del experimento.

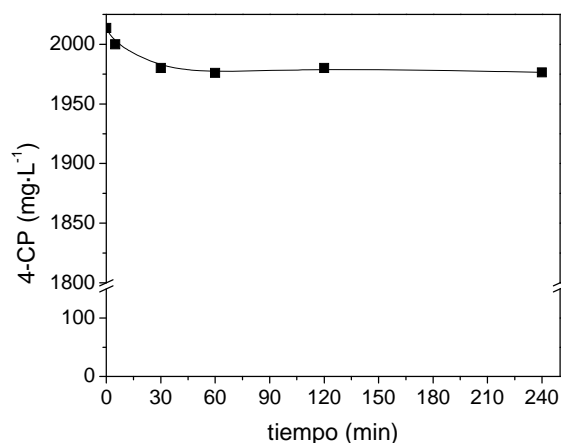


Figura 4.8. Adsorción del 4-CP en el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{4-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la capacidad adsorbente del catalizador es baja ($10 \text{ mg}_{4\text{-CP}}/\text{g}_{\text{catalizador}}$), ya que la disminución de 4-CP a lo largo del ensayo fue prácticamente nula ($<2\%$). Estos resultados son coherentes con los ya reportados en bibliografía respecto a la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos sobre catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este sentido, [Bautista *et al.*, \(2010\)](#) no detectó adsorción de compuestos orgánicos sobre los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética. [Bandara *et al.*, \(2001\)](#) atribuyeron la baja adsorción de los clorofenoles sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la hidrofobicidad de los mismos, los cuales han de competir con el agua por la adsorción en los hidrofílicos centros superficiales del sólido.

4.2.1.2. Descomposición del H_2O_2 mediante el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Conocer la capacidad de descomponer el H_2O_2 del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta fundamental de cara a su utilización en el proceso Fenton. En este sentido, se realizó un ensayo en ausencia de clorofenol, empleando las mismas condiciones que posteriormente se utilizarán en los estudios de actividad catalítica (50°C , $\text{pH}_0 = 3$), con el objetivo de conocer el comportamiento del catalizador frente a la descomposición del H_2O_2 . La Figura 4.9 recoge la evolución de la concentración de H_2O_2 a lo largo del ensayo.

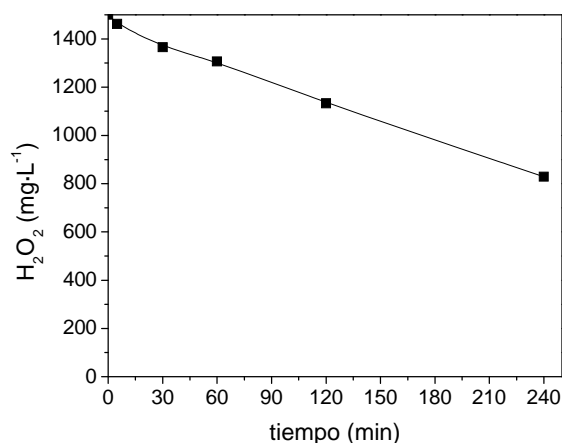


Figura 4.9. Descomposición de H₂O₂ mediante el catalizador ([Fe₂O₃/γ-Al₂O₃]₀ = 2 g·L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 1.400 mg·L⁻¹).

Teniendo en cuenta que el H₂O₂ no se descompone térmicamente en las condiciones de operación ensayadas (Jones, 1999), y que la lixiviación de hierro del catalizador fue despreciable (<0,2 mg·L⁻¹), los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el catalizador Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ presenta actividad en la descomposición de H₂O₂, propiedad fundamental y necesaria para llevar a cabo el proceso Fenton heterogéneo.

4.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR Fe₂O₃/γ-Al₂O₃

La actividad del catalizador preparado fue evaluada en el tratamiento de clorofenoles con H₂O₂. En estos ensayos se tuvo en cuenta tanto la conversión de sustrato inicial, como el grado de mineralización alcanzado y la evolución de la ecotoxicidad. Asimismo, se evaluó la posible formación de polímeros de condensación solubles e insolubles en el medio de reacción. Se seleccionaron un monoclórofenol (4-CP), un diclorófenol (2,4-DCP) y un triclorófenol (2,4,6-TCP), empleándose las mismas concentraciones iniciales que las utilizadas en los ensayos en homogéneo recogidos en el Capítulo 3. Las condiciones de operación de los experimentos también se fijaron en 50 °C y pH 3. La concentración de catalizador se estableció en 2 g·L⁻¹, mientras que la dosis de H₂O₂ se varió en un intervalo de porcentajes (20, 50, 75 y 100%) de la cantidad estequiométrica teórica necesaria para transformar el clorófenol a CO₂, H₂O y HCl.

El tamaño de partícula de catalizador utilizado ($d_p < 100 \mu\text{m}$) y la velocidad de agitación empleada (700 rpm) se seleccionaron garantizando que las limitaciones por difusión interna y externa resulten despreciables, de manera que el proceso transcurre en régimen de control químico.

En las Figuras 4.10 a 4.12 se recoge y compara la evolución de las concentraciones de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP para distintas dosis de H_2O_2 (20, 50, 75 y 100% de la cantidad estequiométrica). Como se puede observar, con la excepción de la dosis del 20%, en la que el oxidante se agota antes de la completa eliminación del clorofenol, en general el aumento de la concentración de H_2O_2 presentó una influencia poco significativa en la degradación de los clorofenoles, sobre todo en el 4-CP y en el 2,4-DCP. En este sentido, el empleo de dosis del 75 y 100% dio lugar a un perfil muy similar en lo que a la evolución de los clorofenoles se refiere, lo que sugiere que una mayor cantidad de H_2O_2 no da lugar a un mejor aprovechamiento de los radicales en lo que respecta a la de conversión del clorado. Este hecho es coherente con los trabajos llevados a cabo por diferentes autores en la oxidación de contaminantes orgánicos mediante reactivo Fenton (Chamarro *et al.*, 2001; Zazo *et al.*, 2005). Chamarro *et al.*, (2001) realizaron un estudio de la influencia de las dosis de H_2O_2 y Fe^{2+} en la degradación de diferentes compuestos orgánicos, entre ellos 4-CP y 2,4-DCP, concluyendo que la concentración inicial de H_2O_2 determina la extensión final de la mineralización y no la velocidad de la reacción, la cual está relacionada con la dosis de catalizador.

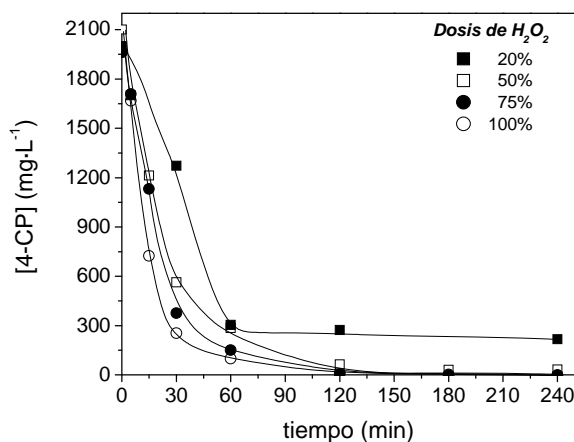


Figura 4.10. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la oxidación de 4-CP mediante Fenton heterogéneo ($[\text{4-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

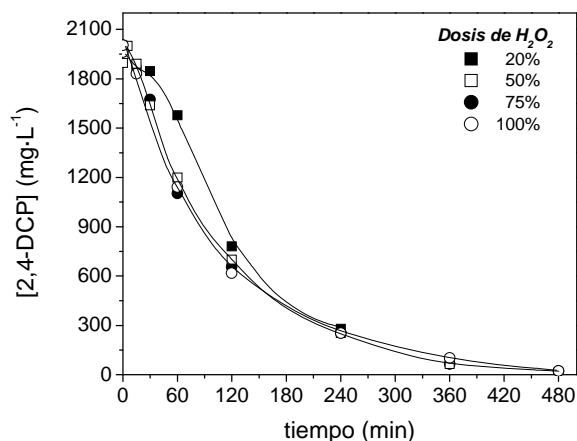


Figura 4.11. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la oxidación de 2,4-DCP mediante Fenton heterogéneo ($[2,4\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

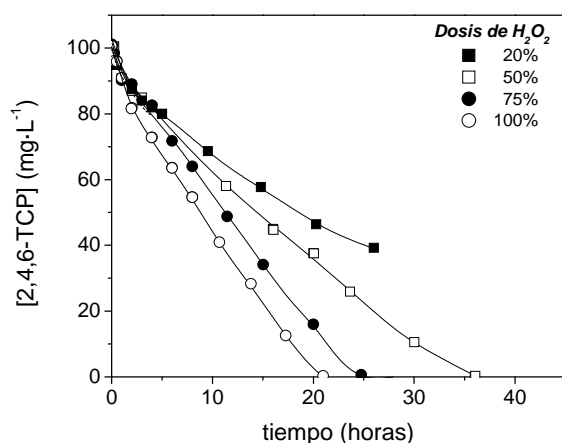


Figura 4.12. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la oxidación de 2,4,6-TCP mediante Fenton heterogéneo ($[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

La degradación de clorofenoles puede describirse de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden, según la ecuación:

$$-\frac{dCP}{dt} = k_{Fe_2O_3} \cdot C_{CP} \quad [4.1]$$

En la Figura 4.13 se muestra el ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de los tres clorofenoles de acuerdo con el modelo de pseudo-primer orden.

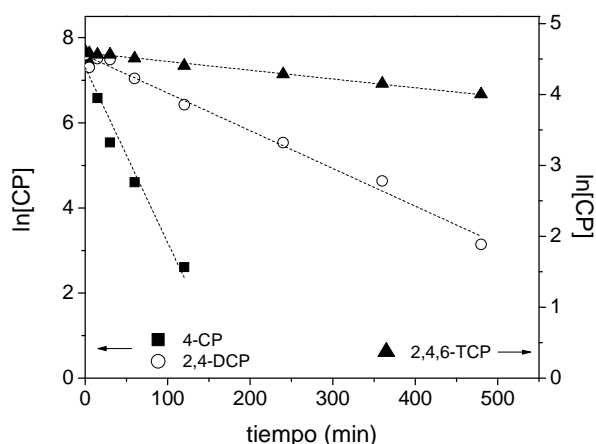


Figura 4.13. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

La Tabla 4.3 recoge las constantes cinéticas aparentes obtenidas a partir del ajuste. Si se comparan estas constantes cinéticas aparentes con las obtenidas en el proceso Fenton homogéneo, se aprecia claramente que la velocidad de eliminación de los clorofenoles fue significativamente menor en el caso del proceso heterogéneo (tres órdenes de magnitud inferior). Ello se relaciona directamente con la menor velocidad de descomposición del H_2O_2 observada cuando se lleva a cabo el proceso con un catalizador sólido. En el caso del proceso homogéneo, la descomposición del H_2O_2 se produce mayoritariamente en los instantes iniciales de la reacción, produciéndose en esos momentos una elevada concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ que favorecen la rápida desaparición de los clorofenoles. Sin embargo, en el proceso Fenton heterogéneo la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ es prácticamente constante durante la reacción hasta que se produce el agotamiento del H_2O_2 , lo que revierte en una cinética de eliminación más lenta del organoclorado.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden.

Clorofenol	$k_{\text{Fe2O3}} \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	r^2
4-CP	41,1	0,969
2,4-DCP	8,8	0,988
2,4,6-TCP	1,2	0,994

Los valores de las constantes cinéticas aparentes reflejan claramente una disminución en la velocidad de oxidación del clorofenol al incrementarse el número de cloros en la molécula. Estos resultados difieren de los obtenidos en el Capítulo 3, donde se obtuvieron valores similares en la velocidad de eliminación de mono-, di- y triclorofenoles. Ello se puede relacionar con la menor velocidad de descomposición del H_2O_2 observada en el proceso heterogéneo, lo que implica una producción progresiva de radicales y permite apreciar la diferencia de reactividad entre los distintos clorofenoles. De acuerdo con la bibliografía, esa diferencia parece estar relacionada con el impedimento estérico que provocan los átomos de cloro asociados a la molécula, ya que éstos dificultan el ataque de los radicales hidroxilo (Tang *et al.*, 1995).

Al igual que sucedía en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton homogéneo, los productos obtenidos se pueden dividir en dos grandes grupos: compuestos aromáticos y ácidos orgánicos de cadena corta. Las Figuras 4.14 a 4.16 recogen la distribución de productos obtenida en función de la dosis de H_2O_2 utilizada en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP, respectivamente. Como se puede observar, la dosis de H_2O_2 influyó de manera determinante en la distribución de productos. En este sentido, las menores dosis de H_2O_2 (20 y 50% de la cantidad estequiométrica) condujeron a una abundante formación de intermedios aromáticos y compuestos de condensación, siendo muy escasa la producción de ácidos orgánicos. En estas condiciones, el análisis mediante GC/MS permitió identificar cualitativamente diferentes clorobencenodiolos. La hidroxilación del 4-CP produjo como intermedios aromáticos 4-CCA y BQ, apareciendo esta última en muy baja concentración, y no detectándose, asimismo, la presencia de 4-clororesorcinol. Por su parte, la oxidación de 2,4-DCP dio lugar a la formación de los mismos dos diclorobencenodiolos también identificados en la oxidación mediante Fenton homogéneo (2,4-dicloro-1,6-bencenodiol y 2,4-dicloro-1,5-bencenodiol), formados mediante la adición del $\cdot\text{OH}$ en las posiciones *orto*- y *meta*- del anillo, respectivamente. El único intermedio aromático detectado en la oxidación de 2,4,6-TCP fue el 2,4,6-tricloro-1,5-bencenodiol.

Los intermediarios aromáticos producidos no difirieron de los identificados en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton (Capítulo 3), pudiéndose apreciar nuevamente la preferencia de ataque del radical hidroxilo en las posiciones del anillo aromático (*orto*->*para*->*meta*-), viéndose favorecidas las reacciones de adición frente a las de sustitución.

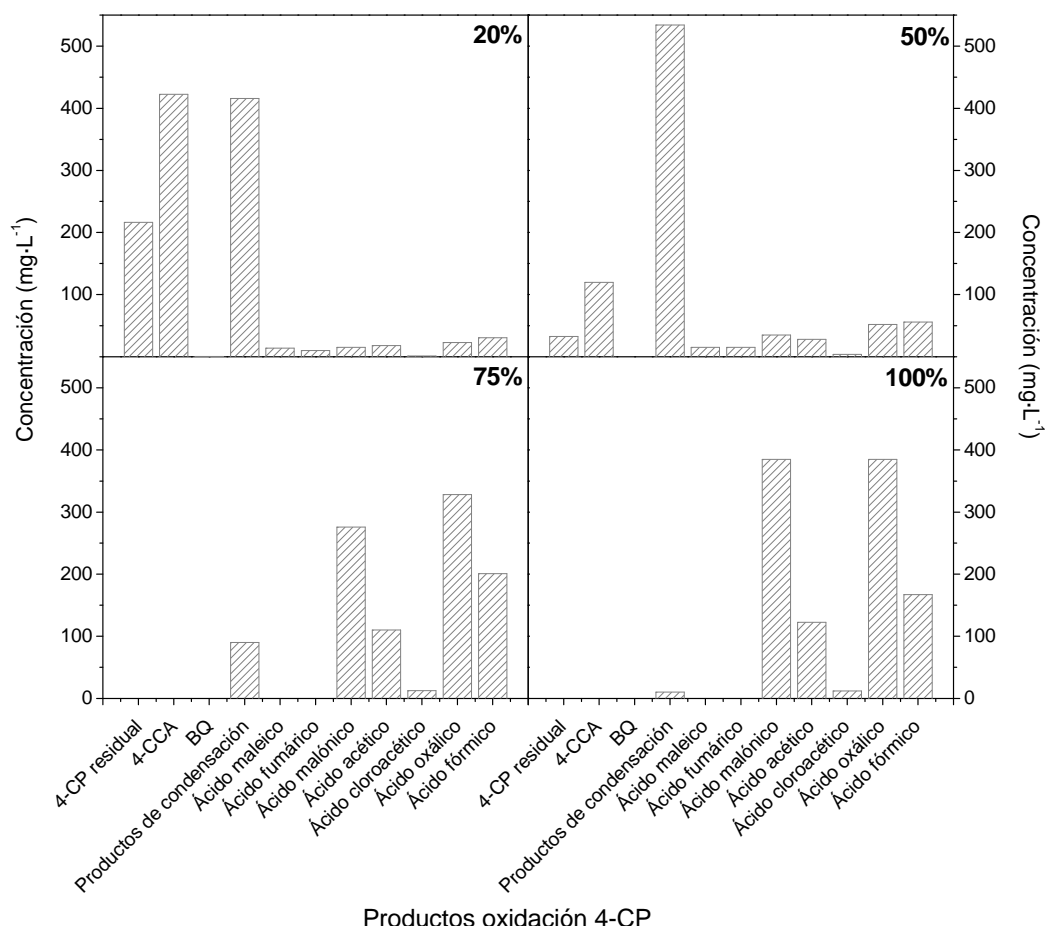


Figura 4.14. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la distribución de productos obtenida durante la oxidación de 4-CP mediante Fenton heterogéneo ($[\text{4-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

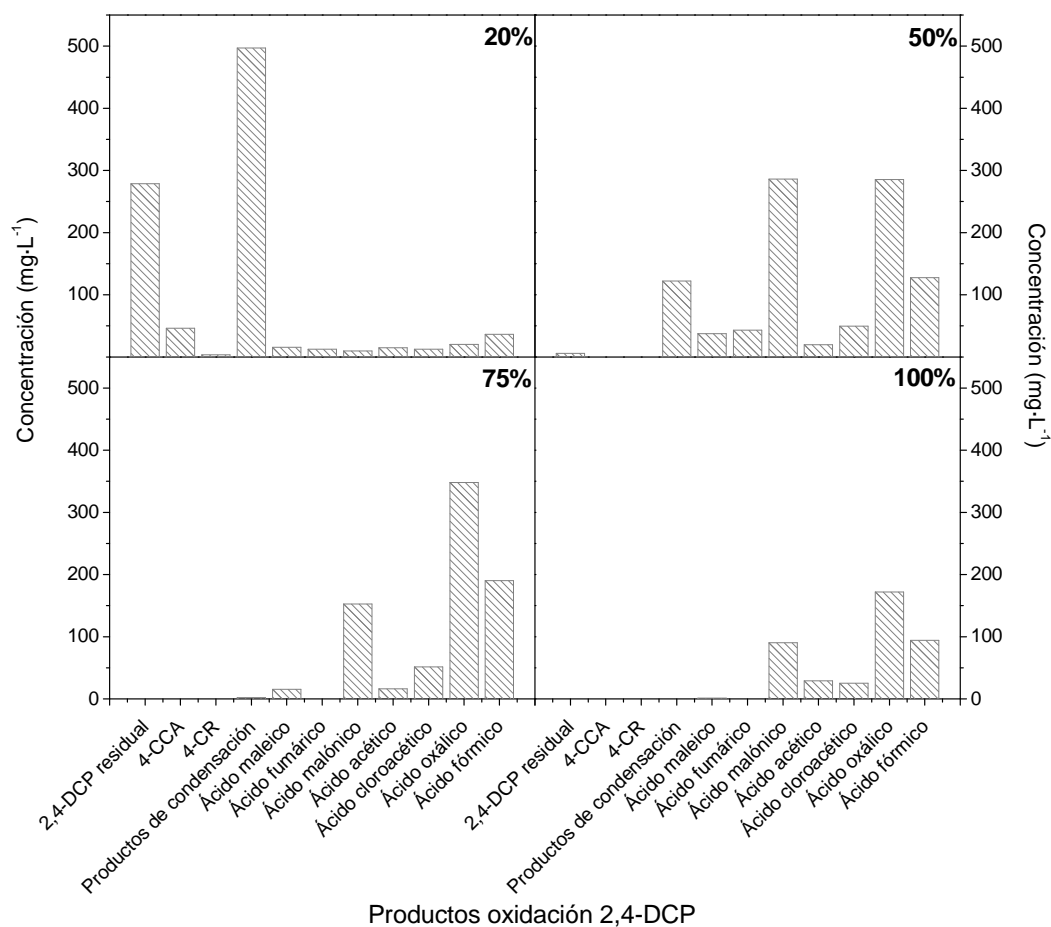


Figura 4.15. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la distribución de productos obtenida durante la oxidación de 2,4-DCP mediante Fenton heterogéneo ($[\text{2,4-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

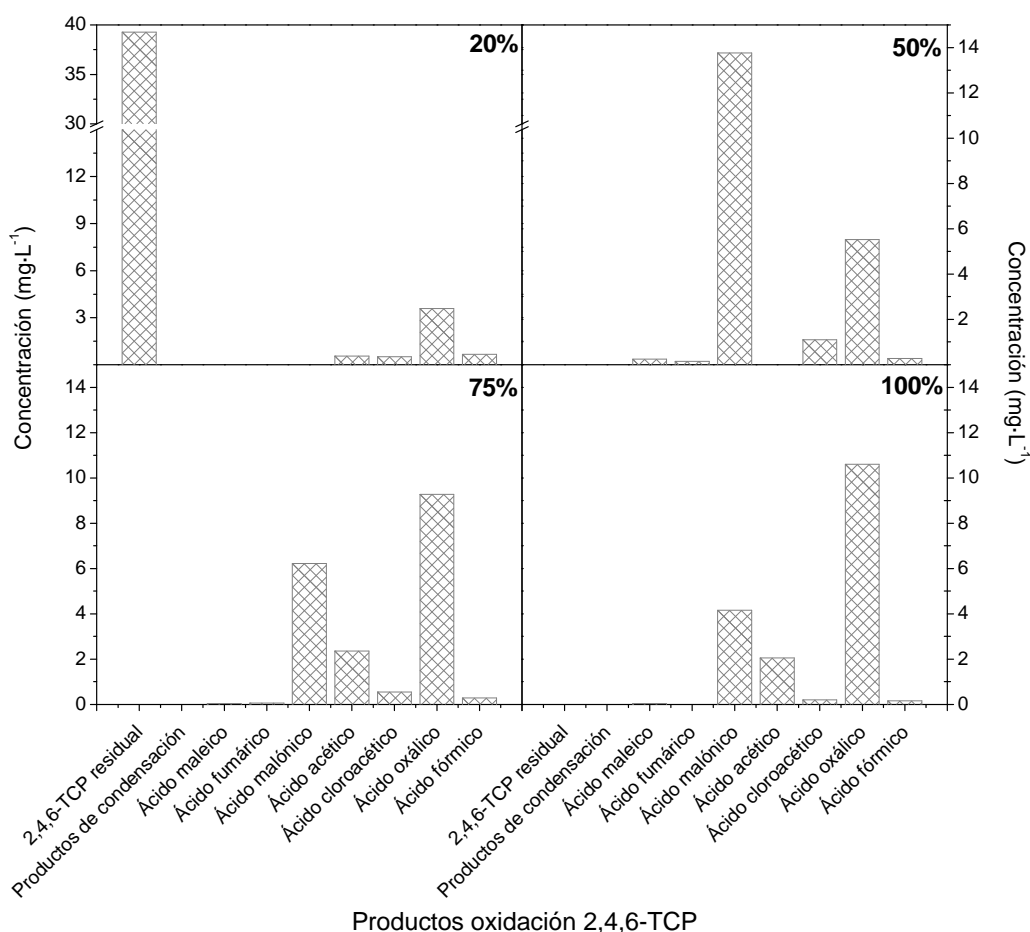


Figura 4.16. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la distribución de productos obtenida durante la oxidación de 2,4,6-TCP mediante Fenton heterogéneo ($[2,4,6-TCP]_0 = 100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$; $[Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3]_0 = 2 \text{ g} \cdot L^{-1}$).

Cabe ser destacado el hecho de que la formación de compuestos de condensación fue considerablemente inferior a la obtenida en el proceso homogéneo. Ello se debe a que en el proceso heterogéneo la reacción se produce sobre la superficie del catalizador minimizando la presencia de compuestos de condensación en el medio.

Por otra parte, la reactividad de la molécula inicialmente tratada dio lugar a diferencias importantes en la cantidad de compuestos de condensación obtenidos. Como se explicó en el Capítulo 3, la formación de estos compuestos tiene lugar gracias a reacciones de acoplamiento de radicales orgánicos. En este sentido, la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP en condiciones subestequiométricas dio lugar a altas concentraciones de compuestos de condensación debido a la elevada producción de radicales orgánicos en estas condiciones. Sin embargo, el aumento en el número de cloros de la molécula dificulta enormemente la entrada de radicales $\cdot OH$ en la

misma, los cuales además serían muy inestables debido a la gran cantidad de sustituyentes del anillo aromático. Debido a este hecho, la oxidación de 2,4,6-TCP no dio lugar a la formación de cantidades significativas de compuestos de condensación, sino que condujo principalmente a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta.

El aumento de la dosis de H_2O_2 hasta la cantidad estequiométrica permitió obtener como productos finales de reacción ácidos orgánicos de cadena corta, sólo apareciendo una pequeña cantidad de compuestos de condensación en el efluente de oxidación del 4-CP. En estas condiciones, los productos iniciales producidos en la ruptura del anillo aromático, que son los ácidos orgánicos de cadena más larga (maleico y fumárico), fueron totalmente eliminados, lo que también da muestra del mayor avance de la reacción.

Destaca especialmente la concentración obtenida de ácido oxálico, producto refractario al tratamiento, tal como se explicó en el Capítulo 3. Asimismo, la cantidad de ácido malónico también fue muy significativa, lo que se relaciona con la menor velocidad de eliminación de este ácido respecto al resto de ácidos oxidables de acuerdo con el trabajo de *Zazo et al., (2005)*.

La Figura 4.17 recoge las conversiones de COT y de H_2O_2 obtenidas durante el proceso de oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP cuando se empleó la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Como se puede apreciar, el grado de mineralización logrado fue muy elevado, alcanzándose conversiones superiores al 80% en la oxidación del 2,4,6-TCP, lo que demuestra la eficiencia en el consumo del H_2O_2 en el proceso. La menor mineralización lograda en la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP puede relacionarse con la mayor formación de radicales orgánicos en el proceso, los cuales dan lugar a la formación de compuestos de condensación mediante reacciones de acoplamiento oxidativo. Estas reacciones no son deseables en el proceso pues consumen radicales $\cdot\text{OH}$, no siendo por tanto utilizados en la mineralización del compuesto.

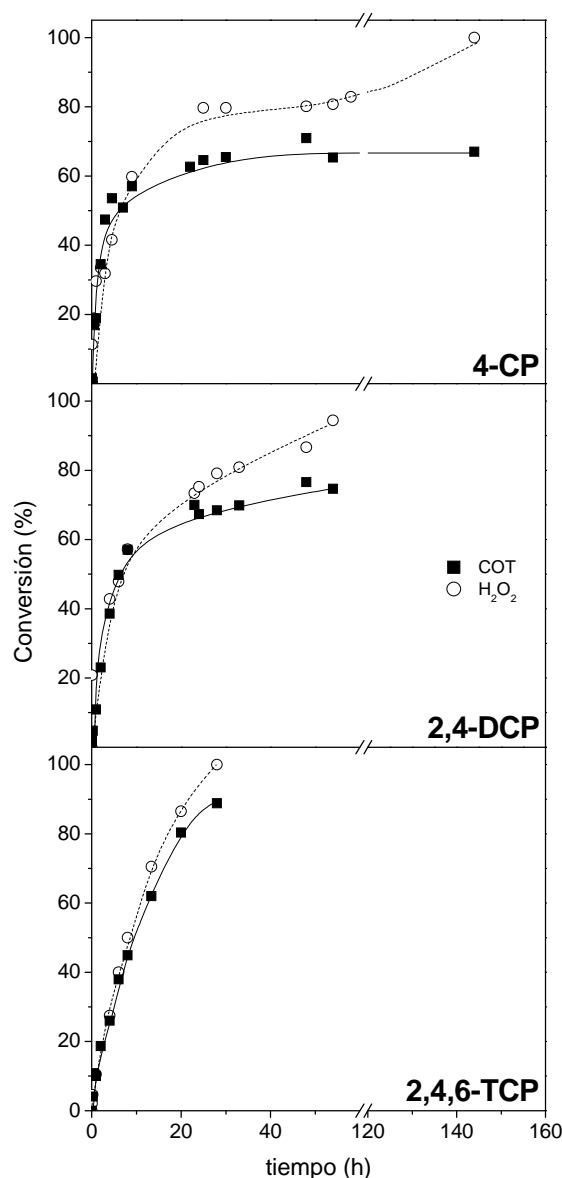


Figura 4.17. Conversión de COT y H_2O_2 durante la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP mediante Fenton heterogéneo ($[4-CP]_0 = [2,4-DCP]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[2,4,6-TCP]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \text{dosis estequiométrica}$).

Uno de los principales inconvenientes del proceso Fenton heterogéneo es la lixiviación de la fase activa. Por ello, se determinó la cantidad de hierro lixiviado a lo largo de las reacciones, y el contenido en metal del catalizador al término de las mismas. El catalizador mostró una buena estabilidad y resistencia al pH ácido propio del proceso Fenton, no apreciándose signos de lixiviación en el caso de la oxidación de 2,4,6-TCP, clorofenol con el que se utilizó una concentración de partida de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo, sí se observó una pérdida significativa de fase activa en el tratamiento de 4-CP y 2,4-DCP, clorofenoles con los que se utilizó una

concentración inicial de $2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, al emplear dosis de H_2O_2 superiores al 50% de la cantidad estequiométrica. La lixiviación de hierro ($\approx 30\%$) producida al oxidar estos clorofenoles en condiciones estequiométricas se relaciona directamente con la elevada concentración de ácido oxálico obtenida, la cual llegó a alcanzar valores de aproximadamente $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, frente a los $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obtenidos en la oxidación de 2,4,6-TCP. El secuestro del hierro por parte del ácido oxálico para dar lugar al complejo de oxalato de hierro se encuentra reportado en la bibliografía. [Perathoner y Centi \(2005\)](#) en su estudio de la oxidación del ácido *p*-cumárico con el catalizador Fe-ZSM-5, observaron que la cantidad de hierro lixiviado era función de la cantidad de ácido oxálico producido, ya que éste era capaz de solubilizar el hierro para formar el oxalato correspondiente, complejo muy estable. Conclusiones similares fueron reportadas por [Zazo et al., \(2006\)](#), quienes relacionaron la lixiviación de hierro de los catalizadores Fe/CA, empleados para la oxidación avanzada de fenol, con la presencia de ácido oxálico en el medio de reacción.

En la Figura 4.18 se representa el porcentaje de hierro lixiviado en el catalizador frente a la concentración de ácido oxálico presente en el medio de reacción en la oxidación de 4-CP. Esta concentración varió significativamente en función de la dosis de H_2O_2 utilizada, pues ésta se relaciona con la extensión de la reacción. Como se puede observar, existe una relación lineal, con muy buen ajuste, entre el porcentaje de hierro lixiviado y la concentración de ácido oxálico presente en el medio de reacción. Cabe ser destacado el hecho de que no se detectó hierro lixiviado cuando la reacción se llevó a cabo empleando un 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , cuyo efluente contuvo $6,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico.

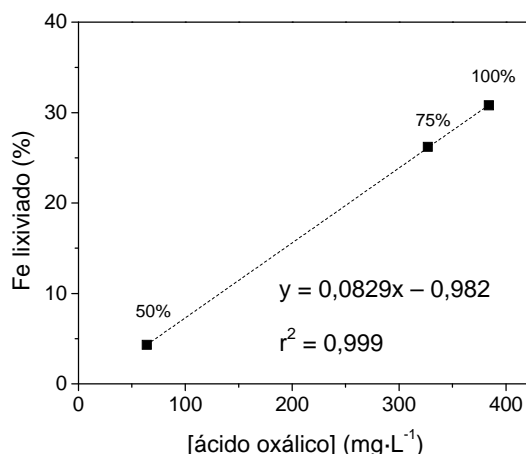


Figura 4.18. Influencia de la concentración de ácido oxálico, obtenido con diferentes dosis de H_2O_2 (50-75-100% de la cantidad estequiométrica), en la lixiviación de hierro del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la oxidación de 4-CP.

Zazo (2004) también propuso la existencia de una relación lineal entre la concentración de ácido oxálico presente en el medio de reacción y la lixiviación de hierro del catalizador, en este caso de Fe/CA. La concentración de hierro lixiviado resultó ser 0,35 veces en peso la concentración de ácido oxálico en el medio de reacción. Dicha relación es significativamente superior a la alcanzada con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuya relación fue de 0,08 w/w veces la cantidad de ácido oxálico presente en el medio.

A pesar de la lixiviación observada, la posible contribución homogénea al proceso global puede considerarse despreciable ya que cuando la concentración de hierro comienza a ser importante se ha agotado, prácticamente, todo el H_2O_2 y los compuestos aromáticos. Asimismo, cabe ser resaltado el hecho de que las elevadas concentraciones de ácido oxálico obtenidas en los efluentes de oxidación de 4-CP y 2,4-DCP están ligadas al empleo de altas concentraciones iniciales de dichos compuestos ($2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Como se explicó anteriormente, estas elevadas concentraciones se seleccionaron con el objetivo de facilitar el análisis de los polímeros de condensación formados durante el proceso. Sin embargo, tal y como se expuso en la introducción, el proceso Fenton suele estar destinado al tratamiento de efluentes más diluidos. Además, la concentración típica en la que suelen aparecer los clorofenoles en las aguas residuales industriales se sitúa entre decenas y cientos de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, constituyendo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ un valor medio real

(Maloney *et al.*, 1986; Flora *et al.*, 1994; Qin *et al.*, 2001; Ghaly *et al.*, 2001), cantidad con la que el catalizador no muestra signos de lixiviación.

4.2.2.1. Formación y análisis de los compuestos de condensación

El medio de reacción experimentó drásticos cambios de color en función del tiempo de reacción transcurrido y de la dosis de H_2O_2 utilizada. Como se expuso en el Capítulo 3, la oscura coloración que experimenta el medio de reacción durante el proceso Fenton se relaciona directamente con la presencia de polímeros de condensación. En la Figura 4.19 se muestra la evolución del color del medio de reacción durante la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP en condiciones subestequiométricas (20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2). Como se puede observar, la coloración adquirida por los efluentes de oxidación de 4-CP y 2,4-DCP advierte de la presencia de polímeros de condensación en el medio, mientras que la oxidación de 2,4,6-TCP no produjo cambio de color alguno en el efluente, lo cual resulta coherente con los resultados mostrados anteriormente en lo que respecta a la distribución de intermedios. Como ya se ha explicado, la ausencia de polímeros en este caso se relaciona con la menor concentración de partida utilizada para este compuesto, y sobre todo, con el alto grado de cloración de la molécula, lo que dificulta el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ y hace que la formación de radicales aromáticos no se encuentre favorecida.

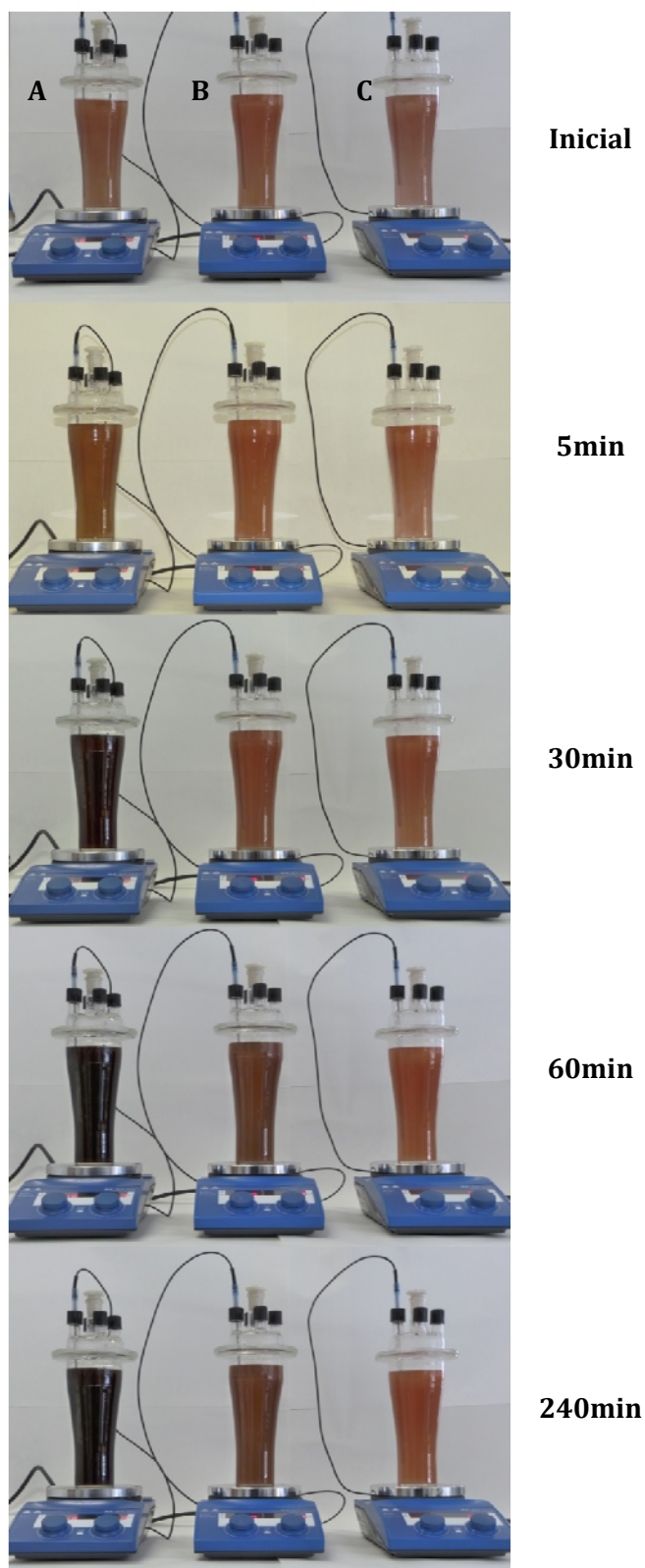


Figura 4.19. Evolución de la coloración del medio de reacción durante la oxidación de 4-CP (A), 2,4-DCP (B) y 2,4,6-TCP (C) en condiciones subestequiométricas (20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2).

La influencia de la dosis de H_2O_2 en la formación de productos de condensación queda patente en la Figura 4.20, donde se puede apreciar con claridad el drástico cambio en la coloración del efluente obtenido al incrementar la dosis de H_2O_2 por encima del 75% de la cantidad estequiométrica.

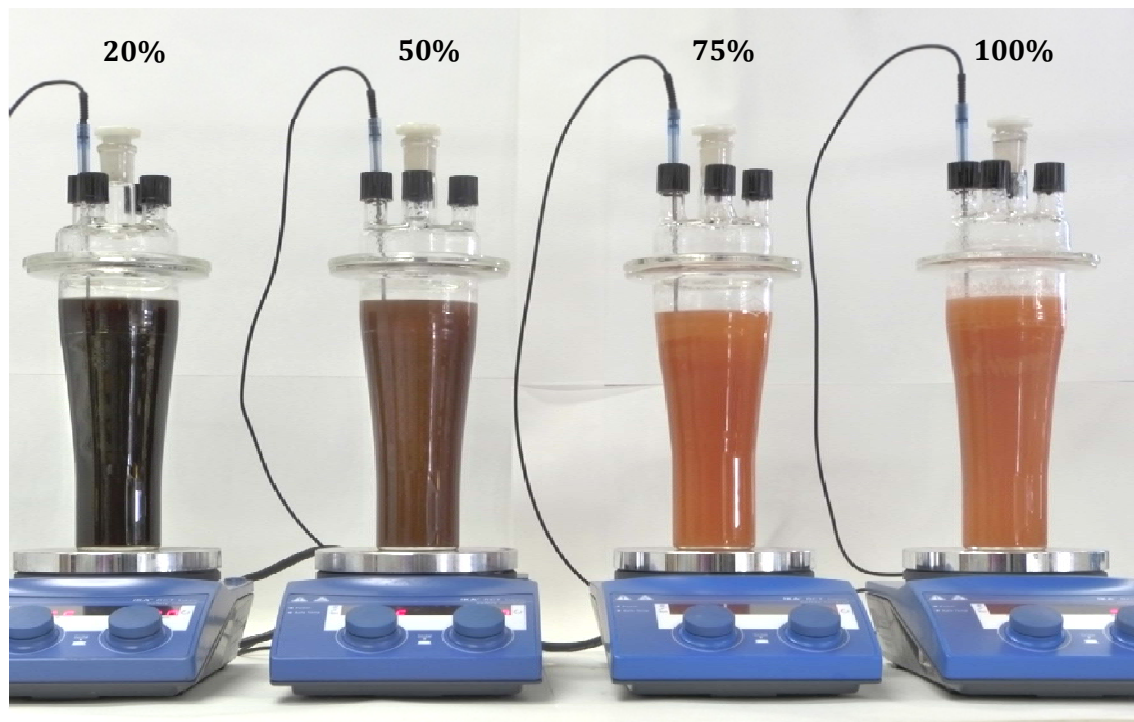


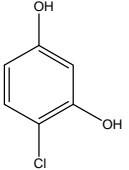
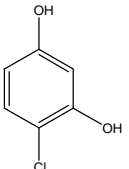
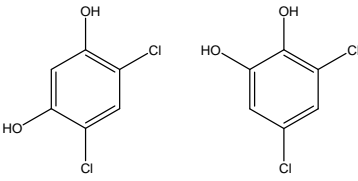
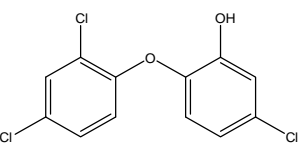
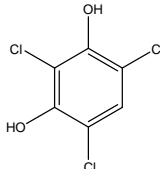
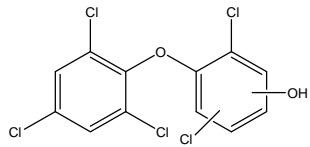
Figura 4.20. Influencia de la dosis de H_2O_2 (en porcentaje respecto a la cantidad estequiométrica) en la coloración alcanzada en el medio de reacción durante la oxidación de 4-CP cuando se alcanzó el completo agotamiento del oxidante.

Los efluentes finales de reacción fueron analizados mediante GC/MS con el objetivo de identificar intermedios aromáticos y polímeros de condensación, identificándose diferentes compuestos cuyas relaciones m/z y estructuras moleculares se recogen en la Tabla 4.4.

Los compuestos de condensación formados por dos anillos aromáticos, que aparecieron en concentraciones significativas en el proceso homogéneo, se detectaron en trazas en este caso. Ello se atribuye a que la descomposición del H_2O_2 mediante Fenton heterogéneo es progresiva y dichos compuestos pueden llegar a ser eliminados totalmente en el transcurso de la reacción. Esta hipótesis se apoya en el alto grado de mineralización alcanzado en el tratamiento mediante Fenton heterogéneo, muy superior al logrado mediante Fenton homogéneo. Por otro lado, la escasa presencia de dichos compuestos incluso cuando se empleó la

dosis del 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 se puede atribuir a la adsorción de los mismos en el catalizador.

Tabla 4.4. Productos identificados mediante el análisis por GC/MS de los efluentes finales de oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con un 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 .

Clorofenol	m/z (nº isómeros)	Estructuras	Nombre del compuesto
4-CP	144		4-clorocatecol
	144		4-clorocatecol
2,4-DCP	178(2)		2,4-dicloro-1,5-benzenodiol 2,4-dicloro-1,6-benzenodiol
	290		2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter
2,4,6-TCP	214		2,4,6-tricloro-1,5-dihidroxibenceno
	360		pentaclorohidroxidifenil éter

Además de los intermedios aromáticos y dímeros de condensación anteriormente mencionados, la coloración negruzca del medio de reacción advirtió de la presencia de complejos polímeros de condensación. La separación del catalizador permitió obtener un efluente de color parduzco y considerablemente menos oscuro (Figura 4.21). Asimismo, el cambio de coloración que sufrieron los catalizadores conforme se disminuyó la dosis de H_2O_2 empleada (Figura 4.22) permite suponer que el complejo polimérico, al menos aquel insoluble en el medio de reacción y que permaneció en suspensión en las reacciones llevadas a cabo mediante Fenton homogéneo, se forma también en el proceso heterogéneo, pero se mantiene adsorbido en el catalizador. De hecho, la centrifugación de los efluentes finales de reacción, no provocó cambio de color alguno en el medio, lo que descarta la presencia del complejo polimérico en suspensión.



Figura 4.21. Aspecto del efluente antes y después de separar el catalizador por filtración en la oxidación de 4-CP empleando un 20% de la cantidad estequiométrica.

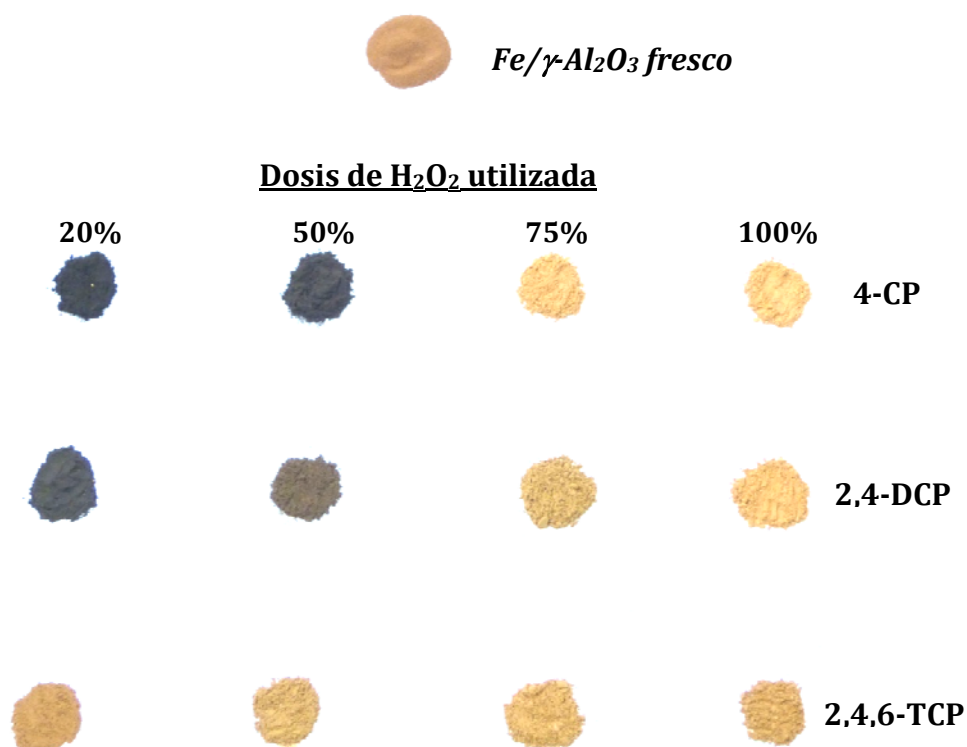


Figura 4.22. Aspecto del catalizador antes y después de ser utilizado en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con todas las dosis de H_2O_2 ensayadas.

La hipótesis de que el complejo polimérico se encuentre adsorbido sobre el catalizador se vio corroborada por los resultados obtenidos mediante análisis químico elemental, TXRF, ICP-MS e isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores (Tabla 4.5). El aumento de C, H y Cl en los catalizadores usados evidencia la adsorción del polímero orgánico clorado durante el proceso, el cual pudo ser eliminado al incrementar la dosis de H_2O_2 empleada. Los resultados obtenidos mediante las isothermas de adsorción-desorción de N_2 también permitieron corroborar dicha hipótesis, ya que el catalizador experimentó una pérdida significativa de porosidad conforme disminuyó la dosis de H_2O_2 empleada, lo que se relaciona directamente con la colmatación de los poros del catalizador por el polímero.

Tabla 4.5. Análisis químico y estructural del catalizador al término de las reacciones de oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP mediante Fenton heterogéneo con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Muestra de catalizador	Dosis de H_2O_2 (%)	Composición (%)			Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
		C	H	Cl	
Catalizador fresco	--	0,06	0,57	--	136
4-CP	20	7,02	0,96	0,13	98
	50	5,92	0,78	0,09	105
	75	2,54	0,67	0,01	121
	100	1,67	0,68	0,01	126
2,4-DCP	20	7,71	0,99	2,74	92
	50	5,04	0,72	1,63	103
	75	3,14	0,69	0,49	111
	100	2,15	0,67	0,31	114
2,4,6-TCP	20	1,21	0,65	0,22	134
	50	2,26	0,68	0,17	122
	75	2,36	0,75	0,10	124
	100	1,40	0,72	0,12	125

Las características del sólido obtenido en el proceso heterogéneo son muy similares a las del sólido formado en el proceso homogéneo. De este modo, al añadir unas gotas de disolución de NaOH 0,1M al efluente final de reacción, se pudo observar un drástico cambio de color, lo que se relaciona con la disolución del sólido polimérico (Figura 4.23). La disolución del polímero a pH básico también tuvo lugar en el proceso homogéneo, y constituye una propiedad común de las especies polifenólicas (Poerschmann *et al.*, 2009).

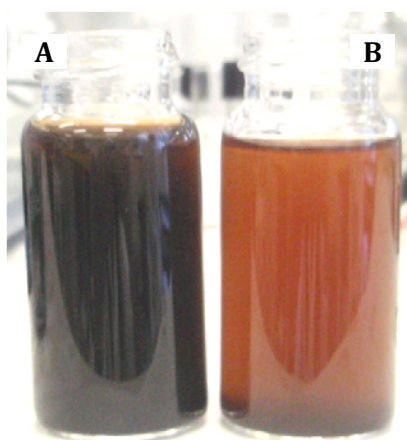


Figura 4.23. Aspecto del efluente final de reacción obtenido en la oxidación de 2,4-DCP. A: efluente con NaOH; B: efluente sin NaOH.

4.2.2.2. Ecotoxicidad

En el Capítulo 3 se puso de manifiesto que el proceso Fenton aplicado al tratamiento de clorofenoles puede conducir a efluentes que presenten niveles de ecotoxicidad similares, o incluso superiores, a los propios clorofenoles de partida. Aunque se demostró que dicho comportamiento estaba ligado al empleo de dosis de H_2O_2 muy inferiores a la estequiométrica, su conocimiento es necesario de cara a la intensificación del proceso, que fundamentalmente está dirigido a la reducción de costes, y por tanto, a la disminución en el aporte de H_2O_2 .

En la Tabla 4.6 se recogen los resultados de ecotoxicidad correspondientes a los efluentes obtenidos en el proceso de oxidación mediante Fenton heterogéneo de los ocho clorofenoles estudiados en el Capítulo 3, empleando la menor dosis de H_2O_2 (20% de la cantidad estequiométrica). Al igual que sucedió en el tratamiento homogéneo y a pesar de las elevadas conversiones de clorofenol alcanzadas (>90%), los efluentes finales de reacción mostraron niveles de toxicidad similares, y en algunos casos superiores, a los propios clorofenoles. Si bien, es cierto que los valores de ecotoxicidad obtenidos fueron inferiores a los alcanzados mediante Fenton homogéneo. Este hecho se aprecia claramente en los triclorofenoles, los cuales disminuyeron progresivamente su ecotoxicidad al aumentar la dosis de H_2O_2 en el tratamiento mediante Fenton heterogéneo.

Tabla 4.6. Valores de ecotoxicidad (U.T.) de los efluentes finales de oxidación de clorofenoles llevada a cabo con un 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 .

Clorofenol	Muestra inicial	Efluente final homogéneo	Efluente final heterogéneo
2-CP	102,4	256,4	222,7
3-CP	114,2	571,4	205,9
4-CP	1052,6	284,6	204,2
2,4-DCP	408,2	289,9	265,1
2,6-DCP	33,9	98,9	78,1
3,5-DCP	266,7	217,4	200,3
2,4,5-TCP	37,2	67,2	20,8
2,4,6-TCP	7,9	11,0	4,4

Las diferencias observadas en la ecotoxicidad de los efluentes obtenidos por ambos tratamientos se atribuyen directamente a la presencia de un catalizador sólido en el medio de reacción, ya que como se ha comentado anteriormente, una parte importante de los compuestos de condensación permanecen adsorbidos en el mismo. Aunque la adsorción de compuestos no deseados en el catalizador no elimina el problema de su formación, sí supone una ventaja frente al proceso Fenton homogéneo de cara a un tratamiento biológico posterior o directamente al vertido del efluente. No obstante, la alternativa más adecuada es proceder a la total eliminación de dichos productos mediante el empleo de dosis de H_2O_2 suficientemente elevadas, lo cual permitiría, en función de la carga orgánica inicial del agua residual, el vertido directo de los efluentes de reacción obtenidos. En este sentido, la [Ley 10/93 de la Comunidad de Madrid](#) exige, no sólo la total ausencia de clorofenol en el vertido, sino un valor límite de ecotoxicidad de 25 U.T.

Con el objetivo de evaluar la influencia de la dosis de H_2O_2 en la ecotoxicidad de los efluentes de reacción, ésta fue medida al término de las reacciones llevadas a cabo con diferentes dosis de H_2O_2 para 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP. Los resultados aparecen recogidos en la Tabla 4.7, en la que se puede apreciar la drástica disminución de ecotoxicidad obtenida al incrementar la dosis de H_2O_2 del 20 al 50% de la cantidad estequiométrica. A partir de esta dosis, la ecotoxicidad de los efluentes de reacción sigue disminuyendo hasta llegar a niveles despreciables en el caso de la dosis estequiométrica.

Tabla 4.7. Valores de ecotoxicidad (U.T.) de los efluentes finales de oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP en función de la dosis de H_2O_2 .

Clorofenol	Dosis de H_2O_2 (%)			
	20	50	75	100
4-CP	204,2	5,4	1,75	<1,0
2,4-DCP	265,1	4,0	3,9	1,7
2,4,6-TCP	4,4	0,04	0,0	0,0

4.3. MEJORA DEL SISTEMA HETEROGÉNEO A PARTIR DEL CATALIZADOR $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró ser eficaz en la degradación de clorofenoles, obteniéndose la total eliminación de los mismos, así como elevados grados de mineralización (superiores en todos los casos al 70%), y efluentes carentes de toxicidad al término de las reacciones cuando éstas se llevaron a cabo empleando dosis de H_2O_2 superiores al 50% de la cantidad estequiométrica.

El sistema Fenton heterogéneo basado en el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ representa, por tanto, una interesante alternativa para el tratamiento de clorofenoles con múltiples ventajas frente al tratamiento mediante Fenton homogéneo. Entre ellas, destaca la posibilidad de recuperación y reutilización del catalizador en el proceso, y la superior tasa de mineralización del efluente alcanzada respecto al proceso homogéneo, lo que implica un consumo más eficiente del H_2O_2 . Asimismo, cabe ser destacada la menor formación de compuestos de condensación en el proceso heterogéneo, los cuales permanecen prácticamente en su totalidad adsorbidos en el catalizador al emplear dosis de H_2O_2 subestequiométricas, siendo eliminados al emplear la dosis estequiométrica de H_2O_2 . Este hecho repercutió en la ecotoxicidad de los efluentes, que resultó ser muy inferior a la alcanzada en el proceso Fenton homogéneo.

El principal inconveniente del proceso Fenton heterogéneo, de cara a su aplicación industrial, es la separación del catalizador para su reutilización. Como se ha explicado anteriormente, el empleo de un catalizador en polvo ($d_p < 100 \mu\text{m}$) permite evitar problemas difusionales, pero dificulta enormemente su separación tras el uso y hace que en la práctica, mucho catalizador se pierda arrastrado por la corriente tratada. Por otra parte, y desde el punto de vista de la cinética del proceso, el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ condujo a constantes cinéticas aparentes inferiores a las obtenidas mediante el proceso Fenton homogéneo para similares condiciones de operación. Estas desventajas trataron de reducirse mediante la mejora de algunas propiedades del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Con la preparación de un nuevo catalizador basado en el ya estudiado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se pretende conseguir un doble objetivo. En primer lugar, mejorar la separación del mismo, de modo que pueda ser competitivo de cara a su aplicación real para el tratamiento de aguas residuales industriales. En segundo lugar, incrementar la velocidad de oxidación de los clorofenoles. En este sentido, estudios recientes han demostrado que, en comparación con otros óxidos de hierro, la magnetita constituye el catalizador más efectivo en Fenton heterogéneo debido a que cuenta con Fe^{2+} en su estructura, lo que incrementa notablemente la velocidad en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (Kwan y Voelker, 2003; Lee *et al.*, 2006). En este sentido, se preparó un catalizador de hierro soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ añadiendo una tercera etapa a la preparación del mismo, la cual consistió en un tratamiento de reducción del catalizador a 350 °C. Por tanto, la preparación del catalizador se realizó, al igual que se expuso anteriormente, impregnando el soporte tamizado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un 4% de hierro en peso, y calcinándolo en atmósfera de aire a 300 °C. Posteriormente, fue sometido a un tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno a 350 °C. El catalizador así preparado se denominó $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y presenta propiedades magnéticas que facilitan enormemente su separación del medio de reacción.

En las Figuras 4.24 y 4.25 se recogen dos fotografías en las que se puede observar el cambio de coloración y el desarrollo de propiedades magnéticas por parte del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tras la etapa de reducción. El color negro es indicativo de la presencia de magnetita en el catalizador (Dresco *et al.*, 1999). El método de preparación utilizado es relativamente rápido y sencillo, lo que contrasta con los complejos procedimientos descritos en la literatura para la síntesis de catalizadores magnéticos (Lee *et al.*, 2005).

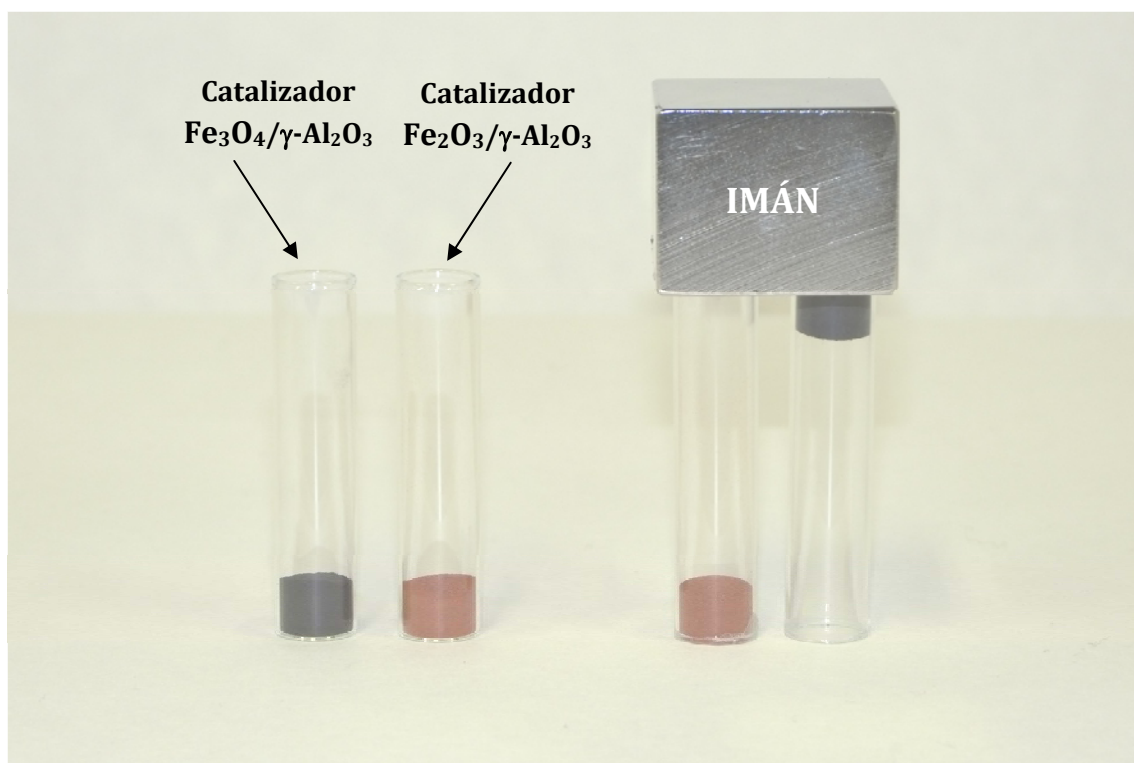


Figura 4.24. Propiedades magnéticas mostradas por el catalizador Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ frente al catalizador Fe₂O₃/γ-Al₂O₃.



Figura 4.25. Separación de los catalizadores Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ y Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ en medio acuoso.

El área BET del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue de $134 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, siendo el área BET del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de $135 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, lo que permite concluir que la etapa de reducción del catalizador, y por tanto, la presencia de magnetita no dio lugar a una modificación en la estructura del mismo. Este hecho supone una ventaja con respecto a catalizadores magnéticos habitualmente reportados en la bibliografía, los cuales se obtienen mediante la impregnación de nanopartículas magnéticas en el soporte, dando lugar frecuentemente a un bloqueo de los poros del catalizador (Lee *et al.*, 2005).

Las propiedades magnéticas del catalizador se relacionan directamente con la presencia de magnetita (Fe_3O_4) en el mismo. Este hecho fue confirmado mediante difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer y espectroscopia electrónica de rayos X.

Las fases cristalinas del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se analizaron mediante difracción de rayos X. En la Figura 4.26 se recogen los difractogramas de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el primero aparecen las fases cristalinas correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mientras que en el segundo, además de aparecer la fase correspondiente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también aparecen las fases correspondientes a la magnetita (Fe_3O_4) y al hierro metálico. De acuerdo con la ficha PDF 04-011-5952, los cuatro picos de mayor intensidad relativa, correspondientes a la fase cristalina de la Fe_3O_4 , aparecen a valores del ángulo 2θ de 30, 35,4, 56,9 y 62,5. Los picos de mayor intensidad relativa correspondientes a la fase cristalina del hierro metálico aparecen, según la ficha PDF 04-004-6370, a unos ángulos 2θ de 44,7 y 65,1. La determinación de la presencia de magnetita en catalizadores de hierro mediante DRX también se encuentra reportada en la bibliografía (Xu y Wang, 2012).

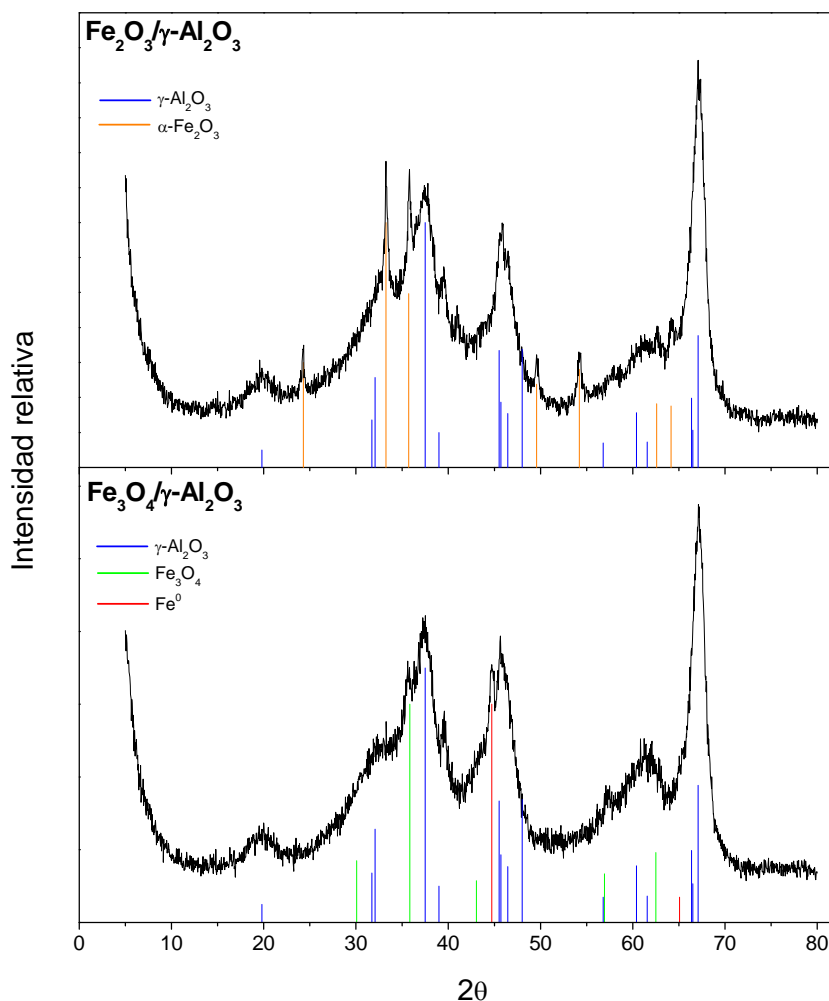


Figura 4.26. Difractogramas de rayos X de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 4.27A se recoge el espectro Mössbauer a temperatura ambiente del catalizador. Este espectro consta de dos sextetes, con un valor de campo magnético hiperfino de $H=47,0$ T y $H=43,0$ T, que corresponden a Fe^{3+} en la posición tetraédrica y a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la posición octaédrica, respectivamente. Dichos valores de campo son típicos de pequeñas partículas de magnetita, inferiores al tamaño “bulk”, el cual presenta un valor de campo típico de 49,1 T y 45,3 T para las posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente (Greenwood y Gibb, 1971). También se puede observar en el espectro un tercer sextete, cuyo valor promedio de campo es 33,2 T, que corresponde a Fe^0 en tamaño nanométrico (Greenwood y Gibb, 1971).

Los espectros Mössbauer obtenidos a 77 K (Figura 4.27B) también dieron valores de campo para los sextetes correspondientes a las partículas de magnetita

inferiores al tamaño “bulk”, cuyos valores de campo típicos son 50,3 y 48,0 T (Greenwood y Gibb, 1971).

Los espectros Mössbauer del catalizador muestran también la presencia de un doblete cuyos parámetros permiten asociarlo a la presencia de partículas de Fe_3O_4 nanoestructurado, o a una mezcla de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 de tamaño nanométrico; ya que no es posible descartar completamente la presencia de Fe_2O_3 en el material debido al solapamiento que se produciría en los subespectros correspondientes a las diferentes especies.

En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros más importantes del espectro Mössbauer a temperatura ambiente (295 K) y a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

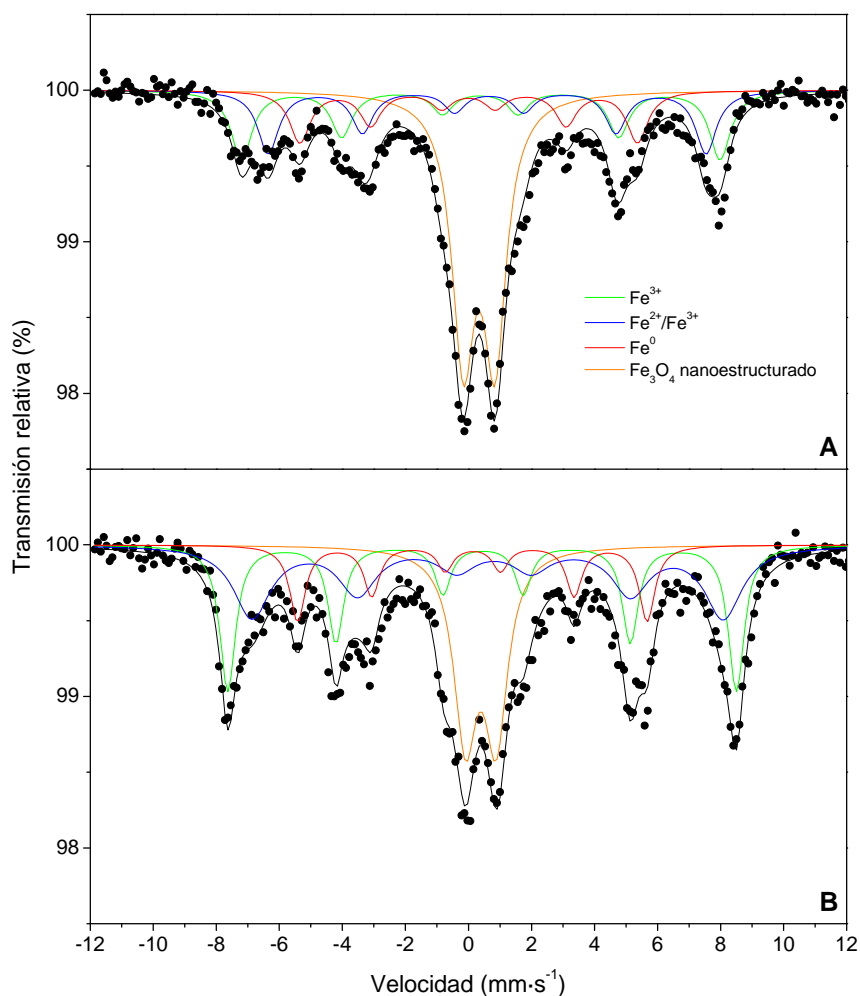


Figura 4.27. Espectro Mössbauer del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente (A) y a 77 K (B).

Tabla 4.8. Parámetros Mössbauer del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Especie	T (K)	IS* (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	%	Componente espectral
Fe_3O_4	295	0,58	0,06	43,0	20	sextete
		0,37	0,00	47,0	21	sextete
	77	0,71	0,20	46,3	32	sextete
		0,45	-0,03	49,9	29	sextete
Fe_3O_4	295	0,33	1,00	--	43	doblete
nanoestructurado	77	0,39	0,98	--	26	doblete
Fe^0	295	0,00	0,02	33,2	16	sextete
	77	0,13	0,02	34,35	14	sextete

El análisis por XPS del catalizador magnético mostró la existencia de dos bandas en la región espectral correspondiente al Fe 2p, cuyos máximos aparecen a unas energías de ligadura de 710,6 y 724,1 eV, respectivamente. De acuerdo con Yamashita y Hayes, (2008), ambas bandas son típicas de la magnetita y aparecen ligeramente desplazadas con respecto a las obtenidas en el óxido de hierro (III) (Figura 4.28). La presencia de hierro metálico en el catalizador, confirmada por los difractogramas y los espectros Mössbauer anteriormente mostrados, no se aprecia en la región espectral correspondiente al Fe 2p del catalizador, ya que el hierro metálico presenta máximos a unas energías de ligadura de 706,7 y 720,2 eV (Descostes *et al.*, 2000), con lo que la región espectral obtenida debería estar más desplazada hacia energías de ligadura inferiores. Como se explicó en el Capítulo 2, el análisis mediante XPS permite obtener información de las fases activas presentes en la superficie del catalizador, por tanto, la ausencia de hierro metálico mediante este análisis sugiere que éste se encuentra mayoritariamente en el interior de los poros del mismo.

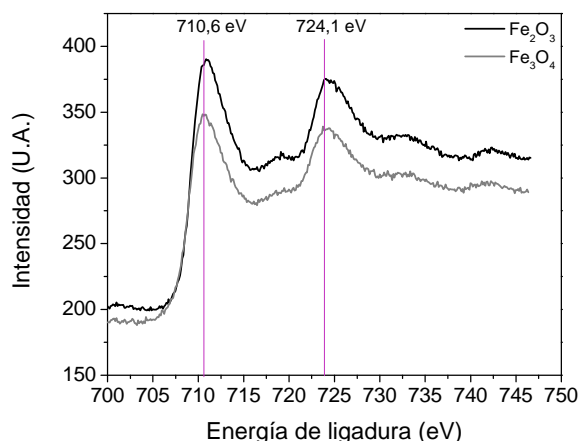


Figura 4.28. Regiones espectrales correspondientes al Fe 2p de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La deconvolución de la región espectral correspondiente al Fe 3p (Figura 4.29) confirmó la presencia de las especies Fe (II) y Fe (III) en el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las cuales presentan dos bandas con máximos a energías de ligadura de 53,8 y 55,6 eV, respectivamente (Yamashita y Hayes, 2008). La proporción de las especies Fe (II):Fe (III) obtenida fue de 0,30:0,70, siendo la reportada en la bibliografía para la magnetita de 0,33:0,67 (Yamashita y Hayes, 2008).

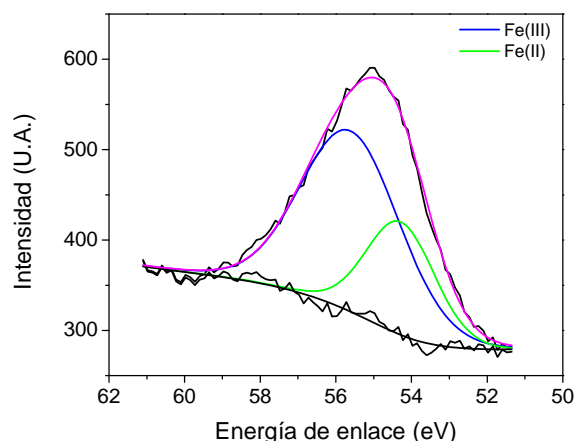


Figura 4.29. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Fe 3p del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se recoge en la Figura 4.30, donde se puede apreciar la homogénea distribución de la fase activa sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, en la Figura 4.31 se representa la distribución de tamaños de las

partículas de hierro en el catalizador, donde se refleja que las partículas de Fe_3O_4 presentan un diámetro comprendido entre 5 y 40 nm, alcanzando el tamaño medio de las partículas de hierro el valor de 31 nm. Este valor es coherente con el tamaño medio de cristalito de Fe_3O_4 de 33 nm, calculado mediante la ecuación de Scherrer. Estos resultados muestran que no existe una diferencia notable en la distribución del tamaño de partículas entre el catalizador basado en hematita y el basado en magnetita.

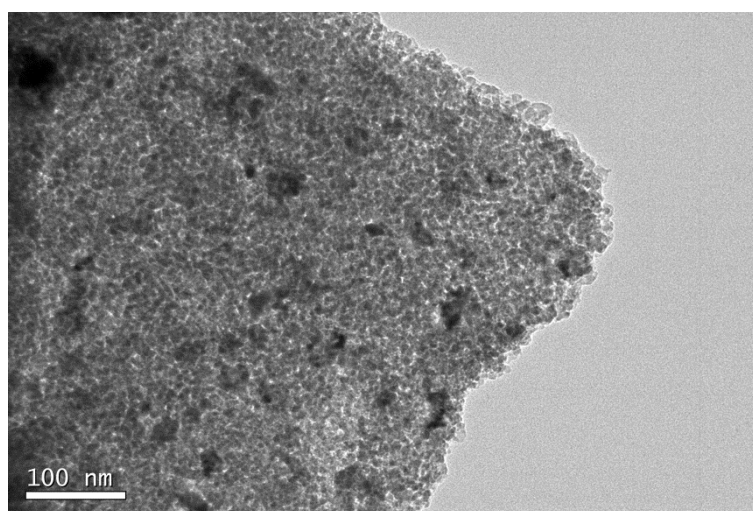


Figura 4.30. Micrografía obtenida por TEM del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

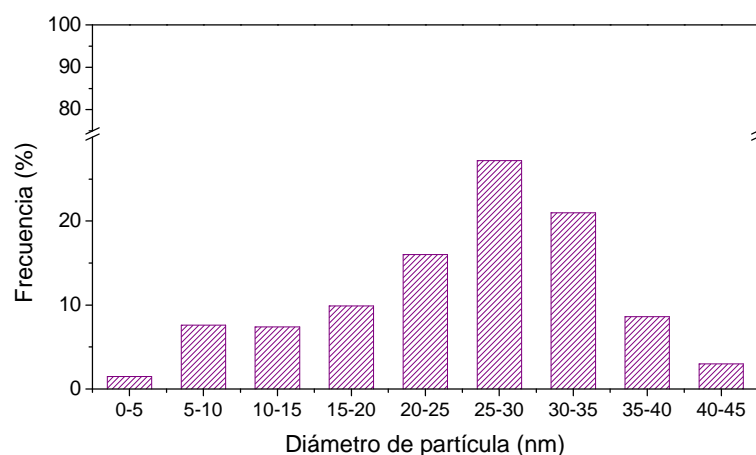


Figura 4.31. Distribución del tamaño de partícula de Fe en el catalizado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Con el objetivo de realizar una comparación entre la actividad de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se llevó a cabo la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP, en las mismas condiciones de operación ya utilizadas con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fijándose la concentración de catalizador en $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y la dosis de H_2O_2 en la cantidad estequiométrica teórica necesaria para transformar el clorofenol a CO_2 , H_2O y HCl .

Previo a los experimentos de oxidación de clorofenoles, se llevó a cabo un estudio de la descomposición de H_2O_2 promovida por el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al igual que con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dicho ensayo se realizó en ausencia de clorofenol empleando las mismas condiciones que posteriormente se utilizarán en los estudios de actividad catalítica. La Figura 4.32 recoge la evolución del H_2O_2 a lo largo del ensayo para ambos catalizadores. Las constantes cinéticas aparentes de pseudo-primer orden obtenidas para la descomposición de H_2O_2 fueron $0,0024$ y $0,0073\text{ min}^{-1}$, para los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

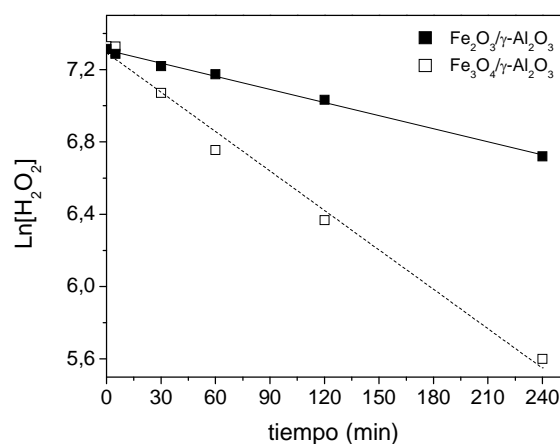


Figura 4.32. Descomposición de H_2O_2 mediante los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

El aumento en la velocidad de descomposición de H_2O_2 alcanzada con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica una mejora sustancial en la actividad catalítica del sólido. Como se ha comentado anteriormente, esta mejora en la velocidad de descomposición del H_2O_2 puede relacionarse con la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el catalizador magnético. Asimismo, se descarta la mejora en la degradación del H_2O_2

por la posible lixiviación de hierro del catalizador, ya que la presencia de hierro en disolución fue analizada a lo largo de toda la reacción, no superando los $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en ningún momento, por lo que la contribución homogénea es despreciable.

Como se puede observar en la Figura 4.33, y al igual que ocurría con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la evolución de la concentración de clorofenol durante la reacción de oxidación con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede describirse adecuadamente mediante una cinética de pseudo-primer orden. La Tabla 4.9 muestra las constantes cinéticas aparentes obtenidas con el catalizador magnético así como su relación con las constantes cinéticas aparentes obtenidas con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta relación pone de manifiesto la mejora alcanzada por el catalizador magnético en comparación con el convencional, pues las constantes cinéticas aparentes aumentaron significativamente de valor, acentuándose dicha mejora con el incremento en el número de cloros de la molécula, llegándose a triplicar el valor de la constante cinética en la oxidación de 2,4,6-TCP. Por otra parte, las constantes cinéticas aparentes mostraron nuevamente una disminución de la velocidad de oxidación en función del número de cloros de la molécula.

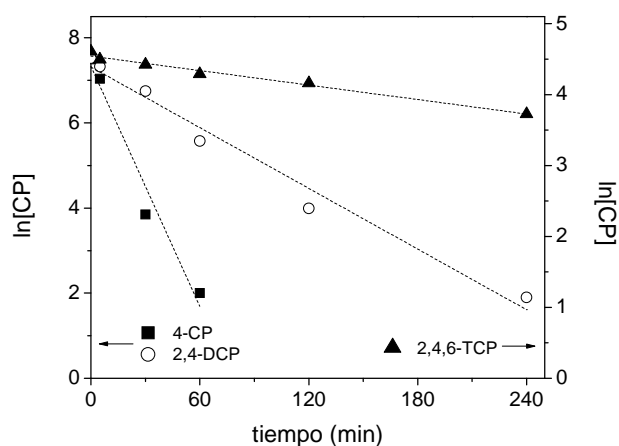


Figura 4.33. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden.

Clorofenol	$k_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	r^2	$k_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
4-CP	94,5	0,965	2,3
2,4-DCP	23,8	0,980	2,7
2,4,6-TCP	3,4	0,983	2,8

Para evaluar la mejora alcanzada por el catalizador magnético en la degradación de clorofenoles resulta fundamental comparar no sólo la eliminación del contaminante en cuestión, sino el grado de mineralización alcanzado, así como la descomposición del H_2O_2 a lo largo del proceso. De este modo, en las Figuras 4.34 a 4.36 se comparan los resultados obtenidos con ambos catalizadores en lo que se refiere a degradación de clorofenol, eliminación de COT y descomposición de H_2O_2 para 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP, respectivamente. Como se puede observar, el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permitió reducir considerablemente el tiempo para alcanzar la total descomposición de H_2O_2 , logrando a su vez valores de conversión de COT superiores a los obtenidos con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

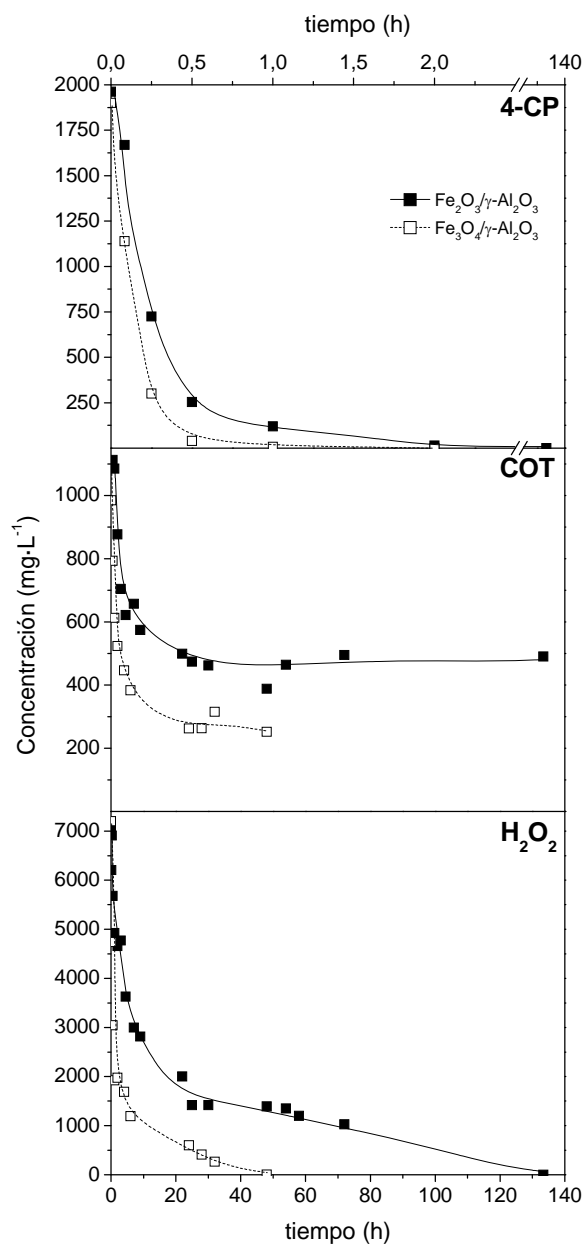


Figura 4.34. Evolución de 4-CP, COT y H₂O₂ en la oxidación de 4-CP mediante los catalizadores Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ y Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ ([4-CP]₀ = 2.000 mg·L⁻¹; [Fe₃O₄/γ-Al₂O₃]₀ = 2 g·L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 7.000 mg·L⁻¹).

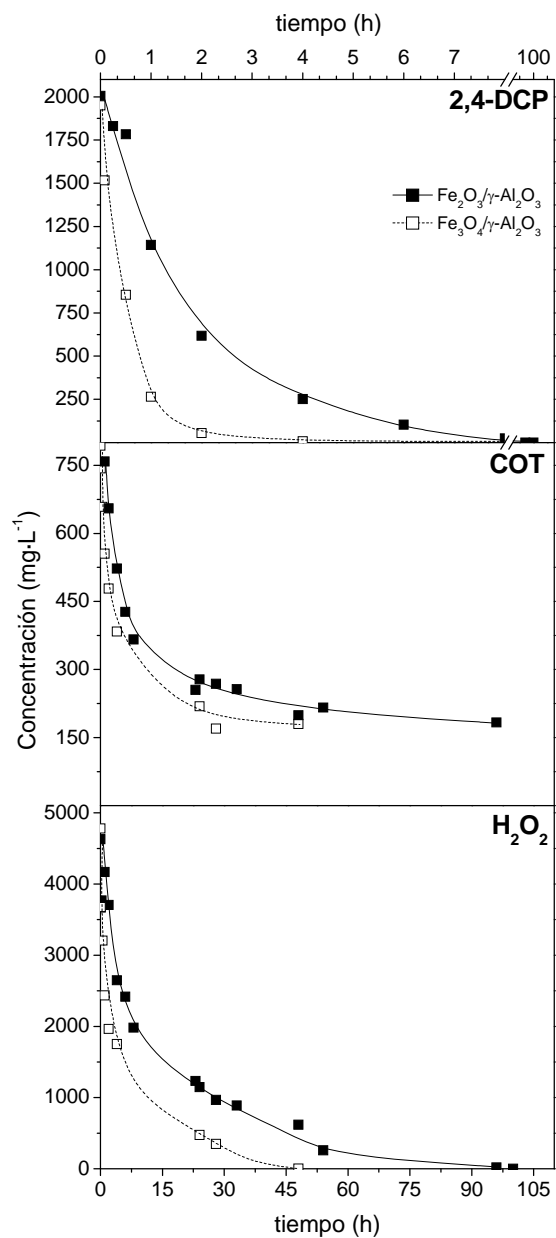


Figura 4.35. Evolución de 2,4-DCP, COT y H₂O₂ en la oxidación de 2,4-DCP mediante los catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{2,4-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.060 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

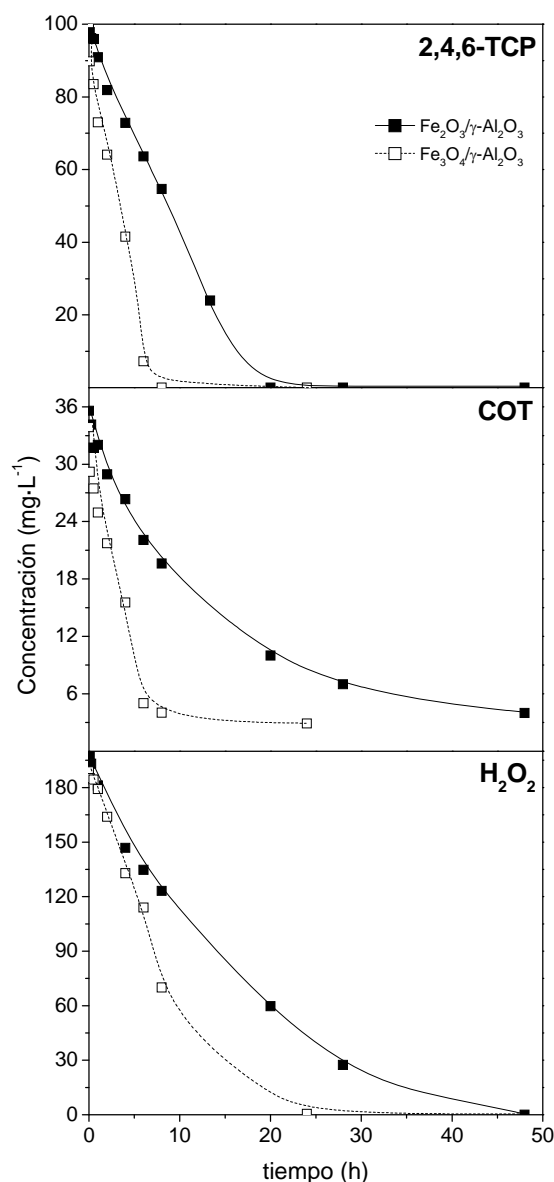


Figura 4.36. Evolución de 2,4,6-TCP, COT y H_2O_2 en la oxidación de 2,4,6-TCP mediante los catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{2,4,6-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 185 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

El empleo del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no modificó la distribución de productos de reacción obtenidos. Asimismo, el análisis de los efluentes mediante GC/MS permitió descartar la presencia de dímeros de condensación en los efluentes finales de reacción. En la Figura 4.37 se recoge la distribución de los productos obtenidos en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP con los dos catalizadores. Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, el catalizador magnético permitió alcanzar un mayor grado de mineralización de COT, lo que repercutió en la proporción de productos obtenida con este catalizador. En este

sentido, el empleo de dicho catalizador dio lugar a una concentración inferior de ácidos orgánicos, aunque la concentración de ácido oxálico obtenida fue similar o incluso superior a la alcanzada con el catalizador convencional, lo que da muestra del mayor avance de la reacción en este caso, ya que el ácido oxálico es refractario al tratamiento y, por tanto, constituye uno de los productos finales del proceso.

La lixiviación del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP fue superior a la observada para el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obteniéndose porcentajes de lixiviación cercanos al 50% frente al 30% del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De nuevo, la lixiviación del catalizador se atribuyó a las elevadas concentraciones de ácido oxálico presentes en el medio de reacción. En este sentido, ninguno de los dos catalizadores experimentó lixiviación alguna en la oxidación de 2,4,6-TCP, donde la concentración de ácido oxálico alcanzada fue significativamente inferior ($\approx 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Para establecer la relación existente entre la concentración de ácido oxálico y la lixiviación de hierro sufrida por ambos catalizadores, se llevaron a cabo experimentos de cuatro horas de duración en los que se pusieron en contacto los catalizadores con diferentes concentraciones de ácido oxálico de 1 a $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en las mismas condiciones que las utilizadas en la oxidación de los clorofenoles. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.38 donde se puede observar que ambos catalizadores se ven afectados por la presencia de ácido oxálico en el medio. Asimismo, se demuestra que el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una resistencia superior a la del $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En general, los resultados obtenidos para ambos catalizadores muestran una buena resistencia de los mismos a la presencia de ácido oxálico, ya que los valores típicamente obtenidos de este producto raramente superan los $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente, concentración de ácido oxálico con la que se produce una lixiviación de hierro del 3 y del 6%, para los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

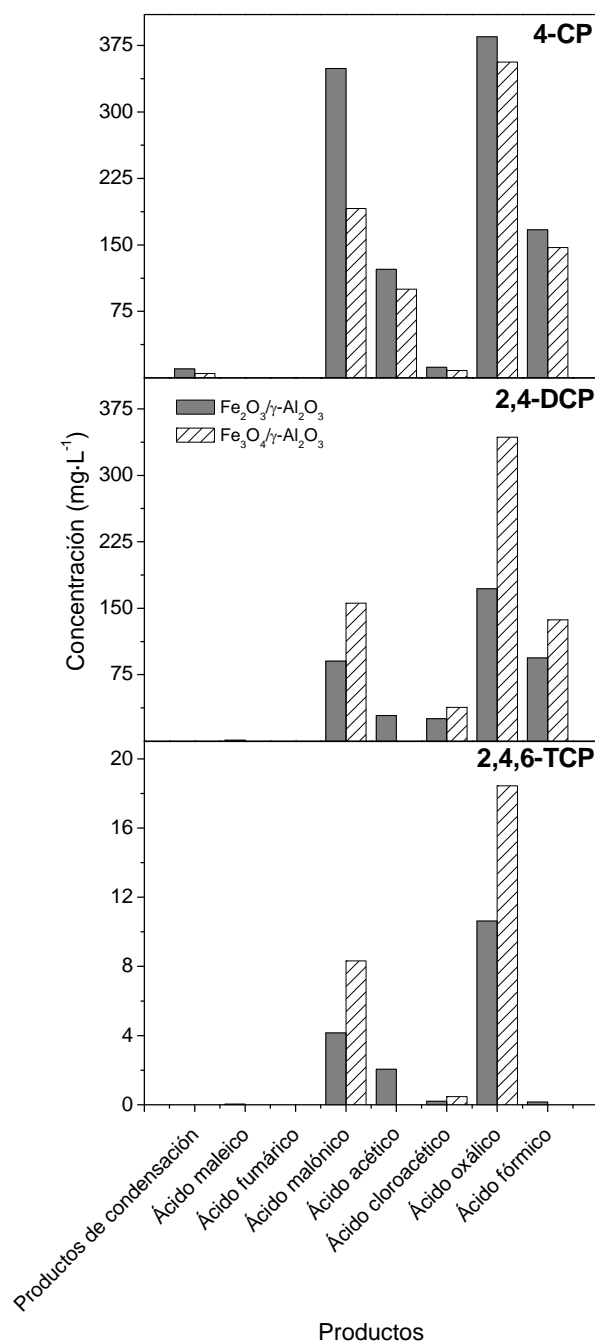


Figura 4.37. Distribución de productos obtenida en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP mediante los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{4-CP}]_0 = [\text{2,4-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{2,4,6-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \text{dosis estequiométrica}$).

El estudio de la resistencia de los catalizadores empleados en Fenton heterogéneo en presencia de ácido oxálico ha sido ampliamente reportado en la bibliografía. En este sentido, [Rey \(2010\)](#) evaluó la lixiviación de los catalizadores Fe/CA, preparados para llevar a cabo la oxidación avanzada de fenol, en presencia

de ácido oxálico. En su trabajo realizó un estudio en profundidad de dichos catalizadores, variando el tipo de soporte de carbón activo y precursor de hierro utilizados, modificando el soporte y evaluando el efecto del contenido en hierro y la temperatura de calcinación. Para analizar la estabilidad de todos los catalizadores obtenidos, realizó experimentos poniendo en contacto los mismos con una concentración de ácido oxálico de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteniendo porcentajes de lixiviación de hierro entre el 25 y el 60%. Cabe ser destacado el hecho de que el porcentaje de lixiviación de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para esa misma concentración de ácido oxálico se encuentra en torno al 1-2%, lo cual pone de manifiesto la mayor resistencia a la lixiviación de estos catalizadores frente a los catalizadores Fe/CA habitualmente estudiados en la literatura.

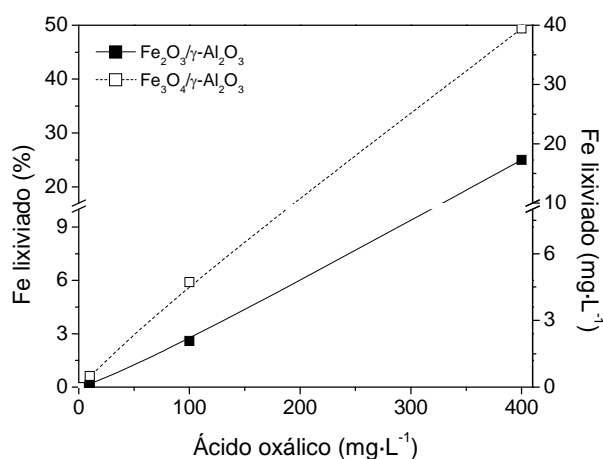


Figura 4.38. Influencia de la concentración de ácido oxálico en la lixiviación de hierro de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no perdió sus propiedades magnéticas tras ser utilizado en reacción, como da muestra la fotografía recogida en la Figura 4.39, donde se aprecia con claridad que el catalizador queda completamente atraído por el imán, incluso después de su uso.



Figura 4.39. Propiedades magnéticas mostradas por el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de ser utilizado en la oxidación de 2,4,6-TCP.

Para confirmar la presencia de magnetita en el catalizador tras ser utilizado en reacción, éste fue analizado mediante espectroscopia Mössbauer. En la Figura 4.40 se recogen los espectros Mössbauer a temperatura ambiente del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco y del usado en la oxidación de 2,4,6-TCP. Asimismo, los parámetros Mössbauer más importantes de ambos catalizadores se encuentran recogidos en la Tabla 4.10. Dichos resultados ponen de manifiesto que las especies de hierro presentes en el catalizador no sufrieron cambios significativos después de que éste fuera utilizado en reacción. De este modo, ambos espectros constan de tres sextetes, dos de ellos relacionados con la presencia de magnetita ($H=47,2\text{ T}$ y $H=43,8\text{ T}$) y el tercero debido a la presencia de Fe^0 ($H=33\text{ T}$); y un doblete, que se atribuye a la presencia de Fe_3O_4 nanoestructurado. Como se puede observar en la Tabla 4.10, los parámetros no sufrieron cambios significativos cuando el catalizador fue utilizado en reacción, y son típicos de pequeñas partículas de magnetita, inferiores al tamaño “bulk” (Greenwood y Gibb, 1971).

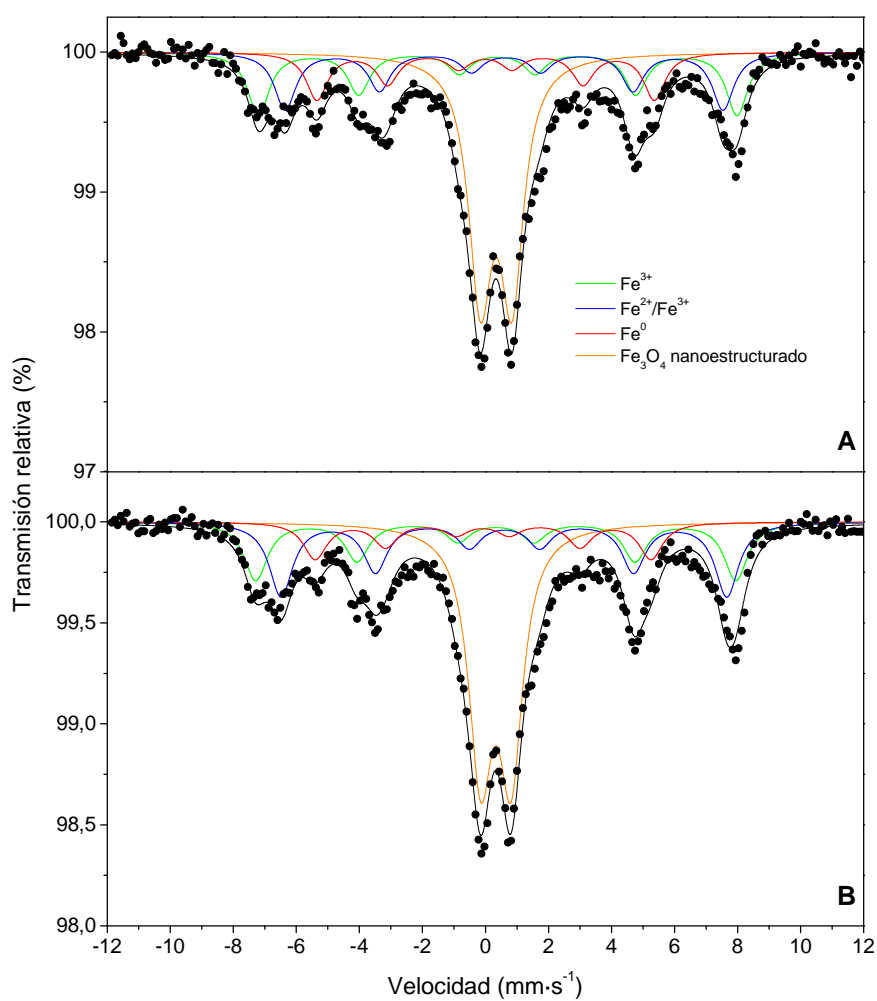


Figura 4.40. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente del catalizador Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ fresco (A) y usado en reacción (B).

Tabla 4.10. Parámetros Mössbauer de los catalizadores de la Figura 4.40 a temperatura ambiente.

Catalizador	Especie	IS* (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	%	Componente espectral
Fresco	Fe ₃ O ₄	0,58	0,06	43,0	20	sextete
		0,37	0,00	47,0	21	sextete
	Fe ₃ O ₄ nanoestructurado	0,33	1,00	--	43	doblete
	Fe ⁰	0,00	0,02	33,2	16	sextete
Usado	Fe ₃ O ₄	0,59	0,02	43,8	25	sextete
		0,33	0,00	47,2	20	sextete
	Fe ₃ O ₄ nanoestructurado	0,33	0,96	--	42	doblete
	Fe ⁰	0,00	0,00	33,0	13	sextete

En resumen, los resultados obtenidos en la oxidación de clorofenoles mediante el catalizador Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ reflejan un notable incremento en la velocidad de eliminación de clorofenoles respecto al catalizador Fe₂O₃/γ-Al₂O₃. Además, sus propiedades magnéticas lo convierten en una alternativa muy interesante de cara a su aplicación industrial.

4.4. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES Fe_xO_y/γ-Al₂O₃ EN CONTINUO

La estabilidad de los catalizadores Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ y Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ con el tiempo de reacción se evaluó a través de ensayos en régimen de operación continuo. Para ello se empleó el mismo reactor tipo tanque agitado (700 rpm) al que se alimentó, en continuo, una disolución que contenía 100 mg·L⁻¹ de 2,4,6-TCP y 190 mg·L⁻¹ de H₂O₂ a pH 3. El volumen de reacción se estableció en 400 mL y la temperatura de operación en 50 °C. El caudal empleado fue de 2,0 mL·min⁻¹ y el tiempo de retención hidráulico de 200 minutos.

En la Figura 4.41 se recoge la evolución de la conversión de 2,4,6-TCP, H₂O₂ y COT durante el ensayo de larga duración para los dos catalizadores estudiados.

Como se puede apreciar, dichas conversiones se mantuvieron prácticamente constantes con el tiempo de operación, no apreciándose desactivación en ninguno de los catalizadores. La mejora en las conversiones alcanzadas por el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se relacionan, como se ha explicado anteriormente, con la presencia de Fe^{2+} en el catalizador.

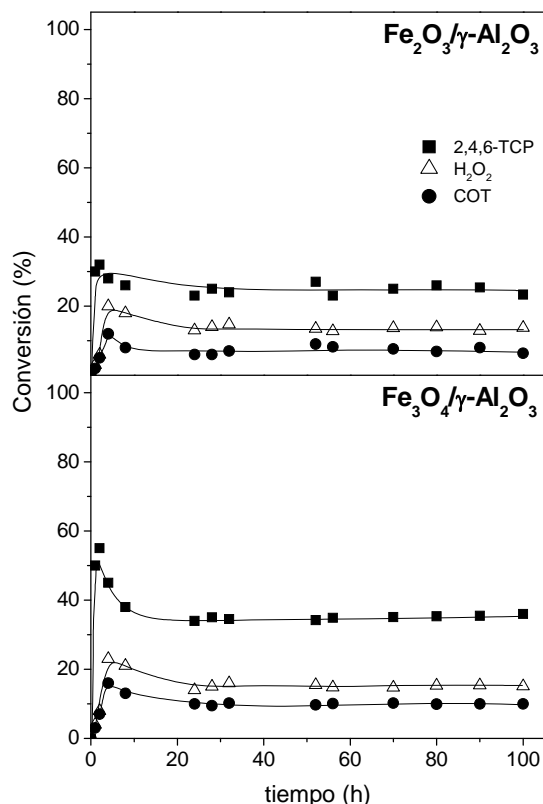


Figura 4.41. Conversión de 2,4,6-TCP, COT y H_2O_2 a la salida del reactor durante el experimento de larga duración ($[\text{2,4,6-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \text{dosis estequiométrica}$).

La lixiviación de hierro fue prácticamente despreciable a lo largo de los experimentos de larga duración, obteniéndose valores de lixiviación en torno a los $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos catalizadores, lo que representa una pérdida de hierro en los mismos inferior al 2%. Los resultados obtenidos son coherentes con los reportados por [Bautista et al., \(2011\)](#), quienes evaluaron la estabilidad del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación de fenol, obteniendo una conversión de del mismo prácticamente constante a lo largo de 100 h de reacción. Asimismo, la lixiviación de hierro fue inferior al 3%.

4.5. MODELO CINÉTICO

Una vez estudiada la estabilidad del catalizador en modo de operación continuo, teniendo en cuenta que la reacción se lleva a cabo en régimen de control químico y habiendo evaluado la influencia de la dosis de H_2O_2 , se llevó a cabo el ajuste de la evolución del COT a un modelo cinético que permita predecir la evolución del proceso de oxidación catalítica de clorofenol con H_2O_2 en presencia de los dos catalizadores $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiados.

Se utilizó el mismo modelo aplicado en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton homogéneo, salvo que en este caso el ácido oxálico se incluyó dentro del grupo de ácidos orgánicos en vez de ajustarlo por separado, ya que en Fenton heterogéneo, la oxidación de los ácidos orgánicos de cadena corta no fue tan importante, no siendo el ácido oxálico el único producto final de reacción. De este modo, el esquema de reacción propuesto para la oxidación del COT durante el proceso Fenton heterogéneo se muestra en la Figura 4.42, donde se propone la clasificación del COT en tres grupos (COT_A , COT_B y COT_C) en función de las moléculas de las que éste forme parte. De este modo, la diferencia esencial entre los tres tipos de COT es su susceptibilidad a ser oxidados durante el proceso Fenton: $\text{COT}_A > \text{COT}_B > \text{COT}_C$. El COT_A se define como aquél contenido en el clorofenol, compuesto que resulta fácilmente oxidable; el COT_B incluye el carbono orgánico correspondiente a los intermedios aromáticos (clorobencenodiolos) y los productos de condensación, cuya facilidad de oxidación continua siendo elevada y el COT_C engloba el carbono procedente de los ácidos orgánicos (ácidos maleico, fumárico, malónico, acético, oxálico y fórmico), que constituyen productos finales de reacción en estas condiciones de operación.

$$COT = COT_A + COT_B + COT_C$$

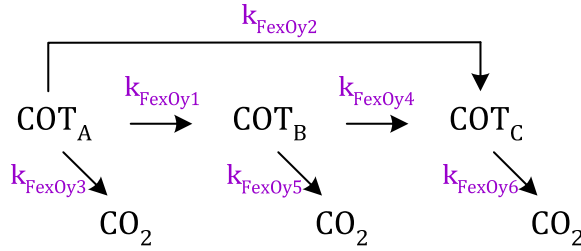


Figura 4.42. Esquema de reacción propuesto para la evolución de COT durante la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo con catalizadores $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$.

Al igual que en el modelo empleado para el proceso homogéneo, se asumió una cinética de segundo orden respecto a la evolución de COT (Ecuaciones [4.2] a [4.4]), considerándose la concentración de radicales hidroxilo en exceso suficiente como para englobarse en las constantes cinéticas. De este modo, las velocidades de producción, expresadas como la variación de la concentración de cada tipo de COT por unidad de tiempo, teniendo en cuenta que la concentración de catalizador es constante, se relacionaron con las velocidades de cada etapa de reacción como se recoge en las siguientes expresiones (Ecuaciones [4.2] a [4.4]):

$$-\frac{dCOT_A}{dt} = k_{FexOy1} \cdot COT_A^2 + k_{FexOy2} \cdot COT_A^2 + k_{FexOy3} \cdot COT_A^2 \quad [4.2]$$

$$\frac{dCOT_B}{dt} = k_{FexOy1} \cdot COT_A^2 - k_{FexOy4} \cdot COT_B^2 - k_{FexOy5} \cdot COT_B^2 \quad [4.3]$$

$$\frac{dCOT_C}{dt} = k_{FexOy2} \cdot COT_A^2 + k_{FexOy4} \cdot COT_B^2 - k_{FexOy6} \cdot COT_C^2 \quad [4.4]$$

El modelo cinético propuesto se aplicó a la oxidación en condiciones estequiométricas de los tres clorofenoles estudiados. El ajuste simultáneo de los datos experimentales a dicho modelo se realizó utilizando el programa Scientist 3.0 de Micromath. Aunque el modelo describe de forma precisa la eliminación del COT global, así como la evolución de COT_A , COT_B y COT_C durante la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP (Figuras 4.43 y 4.44), no permite describir el proceso cuando el producto oxidado es 2,4,6-TCP. Ello se debe fundamentalmente a que, como se ha comentado anteriormente, el ataque de los radicales $\cdot OH$ en esta molécula se

encuentra muy limitado debido al alto número de sustituyentes que posee. Por otra parte, cuando finalmente el $\cdot\text{OH}$ ataca el anillo, éste se rompe para dar lugar a ácidos orgánicos debido a la alta inestabilidad de la molécula. De este modo, la formación de intermedios aromáticos y productos de condensación se produce en una proporción muy inferior a la obtenida en la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP no pudiendo ser reproducida por el modelo.

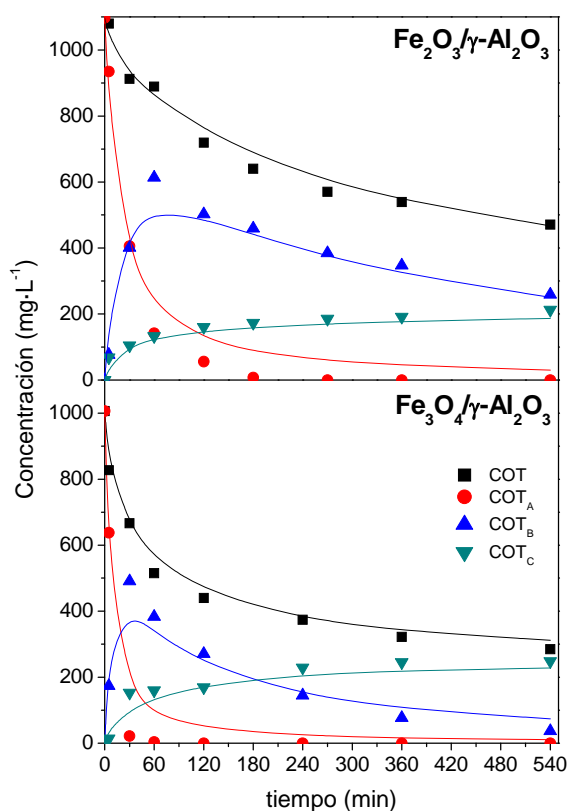


Figura 4.43. Evolución del COT, COT_A, COT_B y COT_C experimental (puntos) y ajustado (líneas) en la oxidación de 4-CP mediante Fenton heterogéneo con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

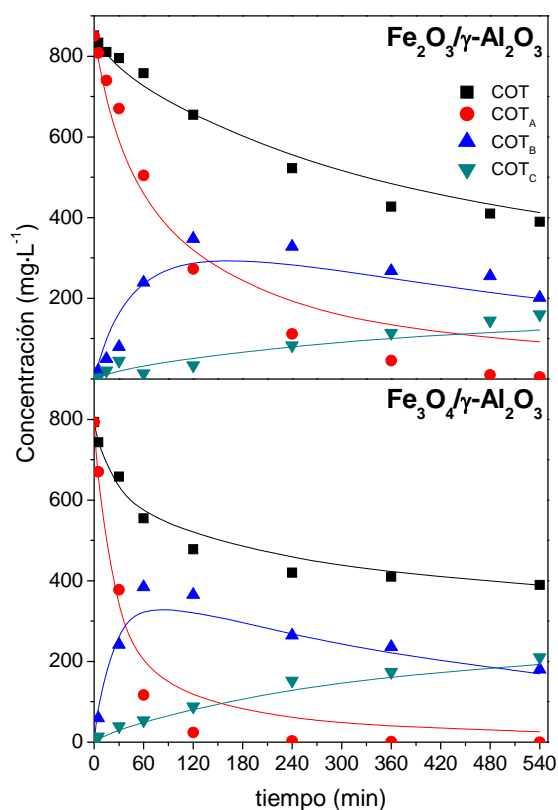


Figura 4.44. Evolución del COT, COT_A, COT_B y COT_C experimental (puntos) y ajustado (líneas) en la oxidación de 2,4-DCP mediante Fenton heterogéneo con los catalizadores Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ y Fe₃O₄/γ-Al₂O₃.

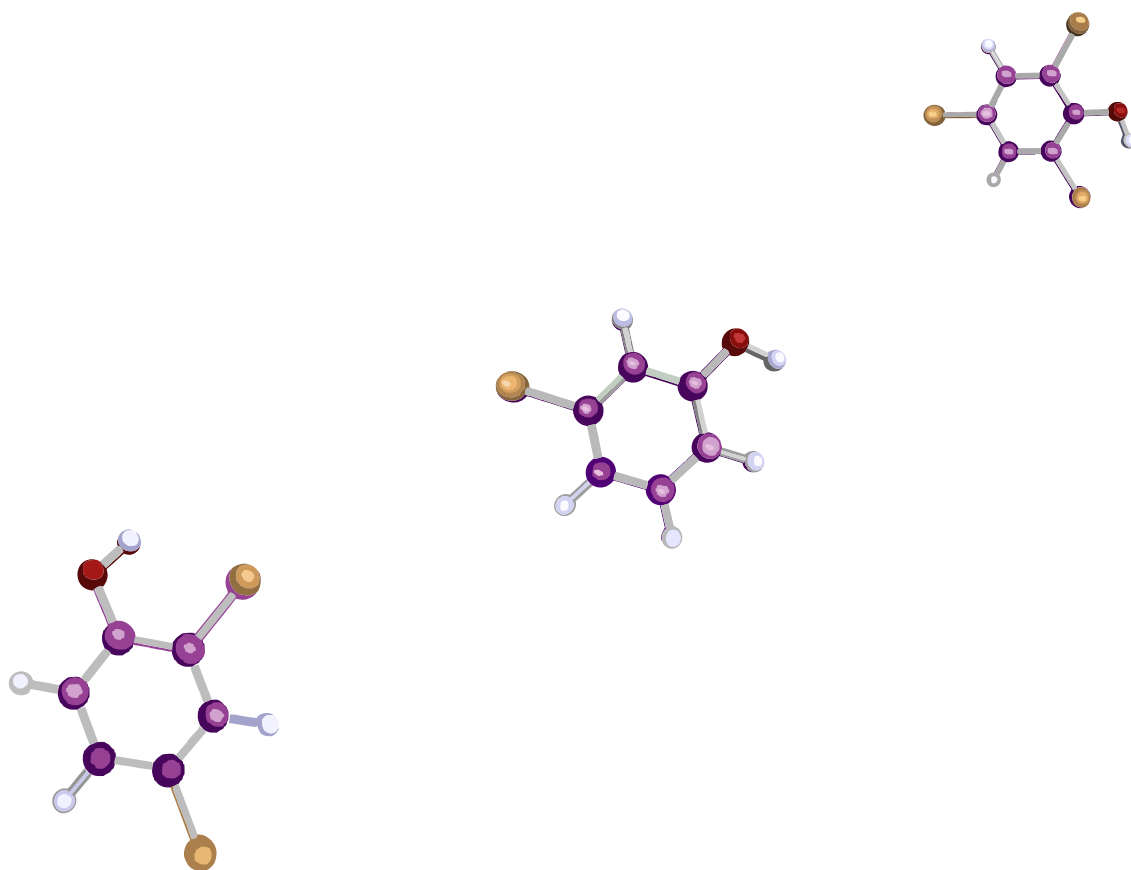
En la Tabla 4.11 se recogen los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas para la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP, junto con los correspondientes coeficientes de correlación. De acuerdo con dichas constantes, la ruta de oxidación de los clorofenoles ocurre preferentemente a través de la hidroxilación del anillo aromático para dar lugar a los clorobencenodiolos y a compuestos de condensación, ya que el valor de la constante cinética k_{FexOy1} fue significativamente superior a los de k_{FexOy2} y k_{FexOy3} . La segunda vía de eliminación del clorofenol de partida la constituye la mineralización directa, la cual alcanza un valor especialmente elevado al emplearse el catalizador magnético (k_{FexOy3}). La ruta descrita por la constante k_{FexOy2} , aquella que considera la ruptura del anillo aromático para dar lugar a la formación de ácidos de cadena corta es la menos favorecida de las tres vías de oxidación posibles. Por su parte, los productos aromáticos y los compuestos de condensación obtenidos se eliminan

fundamentalmente a través de la mineralización directa ($k_{\text{FexOy}5}$), aunque la formación de ácidos orgánicos a partir de los mismos también fue significativa ($k_{\text{FexOy}4}$). Finalmente, los ácidos orgánicos sufren un grado de mineralización prácticamente despreciable ($k_{\text{FexOy}6}$), permaneciendo como productos orgánicos finales de reacción en los efluentes de oxidación de los clorofenoles estudiados.

Las diferencias obtenidas en función del grado de cloración del clorofenol de partida, así como del catalizador utilizado son coherentes con los resultados mostrados a lo largo del Capítulo. Por un lado, el aumento en el número de cloros de la molécula disminuye la velocidad de oxidación debido al impedimento estérico. Por otra parte, el empleo del catalizador magnético dio lugar a mejoras muy importantes en la velocidad de las reacciones involucradas debido a que posee especies mixtas de Fe (III) y Fe (II), lo que permite descomponer el H_2O_2 a una velocidad muy superior. En este sentido, las constantes cinéticas llegaron a triplicar su valor cuando pasó de utilizarse el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.11. Valores de las constantes cinéticas aparentes ($\cdot 10^5 \text{L} \cdot \text{mg}_{\text{COT}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) obtenidas en la oxidación de 4-CP y 2,4-DCP mediante Fenton heterogéneo con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	CP	$k_{\text{FexOy}1}$	$k_{\text{FexOy}2}$	$k_{\text{FexOy}3}$	$k_{\text{FexOy}4}$	$k_{\text{FexOy}5}$	$k_{\text{FexOy}6}$	r^2
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4-CP	3,85	0,83	1,26	0,045	0,51	≈ 0	0,992
	2,4-DCP	1,16	0,13	0,51	0,19	0,64	≈ 0	0,991
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4-CP	10,15	1,48	5,76	0,74	1,77	0,028	0,986
	2,4-DCP	4,16	0,34	2,31	0,44	0,41	≈ 0	0,993



CAPÍTULO 5

Hidrodecloración catalítica de clorofenoles





CAPÍTULO 5

Hidrodecloración catalítica de clorofenoles

La hidrodecloración catalítica (HDC) representa un proceso alternativo a la oxidación para el tratamiento de efluentes contaminados con clorofenoles. El empleo de esta técnica para el tratamiento de compuestos organoclorados en fase acuosa es relativamente reciente y su estudio se ha incrementado significativamente en los últimos años. En el proceso de hidrodecloración, se produce la rotura de los enlaces carbono-cloro del compuesto organoclorado vía hidrogenación. De este modo, el cloro de la molécula se elimina como HCl y se reemplaza por un átomo de hidrógeno. Esta transformación permite disminuir de forma progresiva y sustancial la ecotoxicidad pero no se produce mineralización alguna del efluente tratado. Por ello, la hidrodecloración catalítica se concibe como un tratamiento aplicable a corrientes muy diluidas de compuestos organoclorados o bien, como un pre-tratamiento de las mismas.

Como se puso de manifiesto en la introducción, los catalizadores habitualmente utilizados en el proceso de hidrodecloración catalítica son aquellos que contienen metales nobles, especialmente paladio y rodio, ya que han mostrado ser muy activos en el proceso. Sin embargo, la desactivación que sufren estos

catalizadores durante la reacción y el alto coste de los metales, suponen una importante limitación de cara a su aplicación para el tratamiento de efluentes industriales reales. En este sentido, la mejora de la actividad y estabilidad de los catalizadores basados en metales nobles, junto con una mayor facilidad en la recuperación de los mismos, supondrían una contribución determinante para su aplicación al tratamiento de corrientes contaminadas.

El presente Capítulo se centra en el estudio de la actividad mostrada por catalizadores basados en metales nobles (paladio y rodio) en la hidrodecloración de 4-CP cuando se les incorpora hierro como co-metal.

En primer lugar, se estudió la actividad de los catalizadores monometálicos de paladio y rodio ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), evaluando el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad de los mismos en la reacción de hidrodecloración. En segundo lugar, se analizó la actividad de un catalizador monometálico de hierro ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) durante la hidrodecloración catalítica de 4-CP. Por último, se estudió el efecto de incorporar hierro como co-metal a los catalizadores de paladio y rodio ($\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), evaluando, en este caso, la influencia de la temperatura de calcinación y reducción en su actividad. A partir de los resultados obtenidos, se propuso un esquema de reacción para la hidrodecloración de 4-CP en función del catalizador utilizado, así como el correspondiente modelo cinético capaz de describir su evolución con el tiempo de reacción.

La actividad de todos los catalizadores preparados (Tabla 2.6) se evaluó en la reacción de hidrodecloración de 4-CP. En la Tabla 5.1 se muestran las condiciones de operación empleadas, las cuales se mantuvieron constantes en todas las reacciones, ya que el estudio tenía como objeto analizar la naturaleza del catalizador y la influencia de la adición de un co-metal en la actividad catalítica desarrollada durante la reacción de hidrodecloración. De acuerdo con el estudio realizado por *Díaz et al.*, (2008), las condiciones de operación seleccionadas garantizan que las reacciones transcurran en régimen de control químico, pudiendo ser descartadas las limitaciones por la transferencia de materia.

Tabla 5.1. Resumen de las condiciones iniciales de reacción.

Variable	Valor
Temperatura de reacción (T)	30 °C
Velocidad de agitación (ω)	700 rpm
Concentración de catalizador (w)	2 g·L ⁻¹
Volumen de reacción (V)	450 mL
Caudal de hidrógeno (Q)	50 mLN·min ⁻¹
Concentración inicial de 4-CP	200 mg·L ⁻¹

5.1. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROFENOLES EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

La utilización de catalizadores monometálicos basados en metales nobles en el proceso de hidrodecloración catalítica de clorofenoles ha sido muy estudiada en la literatura, destacando por su elevada actividad los catalizadores basados en paladio y rodio (Yuan y Keane, 2004; Calvo *et al.*, 2004; Keane, 2005; Díaz *et al.*, 2009; Molina *et al.*, 2010, Gómez-Quero *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2011; Shao *et al.*, 2011).

El paladio constituye, probablemente, la fase activa más utilizada en este proceso debido a que es muy activo en la adsorción disociativa del hidrógeno, resultando, además, muy selectivo hacia la hidrogenación de los compuestos organoclorados (Schüth *et al.*, 1998; Chang y Thornton, 2000; Ukisu *et al.*, 2000; López *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2005; Keane *et al.*, 2005). Los enlaces formados entre el cloro y las especies de paladio no son demasiado fuertes, con lo que el paladio presenta una resistencia superior a otros metales nobles frente al HCl producido (Ardila y Montes, 2007). En lo que a la hidrodecloración catalítica de clorofenoles se refiere, el paladio ha dado muy buenos resultados, pues permite alcanzar elevadas velocidades de eliminación de los clorofenoles, obteniéndose como productos de reacción fenol (Ph) y ciclohexanona (C-ona) (Calvo *et al.*, 2004; Calvo *et al.*, 2006; Díaz *et al.*, 2008), lo que reduce la ecotoxicidad del efluente de forma muy significativa ya que éstos últimos presentan menor ecotoxicidad que el 4-CP

($EC_{50}(4\text{-CP}) = 1,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $EC_{50}(\text{Ph}) = 15,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $EC_{50}(\text{C-ona}) = 18,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (Kaiser y Palabrica, 1991).

Por otra parte, la utilización de catalizadores de rodio en el proceso de hidrodecloración catalítica cada vez es más común. El empleo de este metal permite aumentar la extensión de la reacción de hidrodecloración de los clorofenoles. En este sentido, los productos de reacción son fenol, ciclohexanona y ciclohexanol (C-ol) (Díaz *et al.*, 2008), lo que representa una importante ventaja respecto a los catalizadores de paladio, ya que el ciclohexanol es el producto menos tóxico de los obtenidos en el proceso ($EC_{50}(\text{C-ol}) = 115 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (Kaiser y Palabrica, 1991).

Díaz *et al.*, (2008), en su estudio de la hidrodecloración catalítica de 4-CP mediante el empleo de catalizadores comerciales de paladio, platino y rodio soportados en alúmina, demostraron que los catalizadores más adecuados para la reacción de 4-CP son los basados en Pd o Rh, presentando el primero una mayor velocidad de hidrodecloración del 4-CP y siendo el último más selectivo al producto menos tóxico de la reacción. Por tanto, la elección entre uno u otro metal dependerá del objetivo que se desee conseguir en el proceso.

5.1.1. CATALIZADORES DE Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En esta Sección se presentan los principales resultados obtenidos durante la hidrodecloración de 4-CP en fase acuosa con un catalizador de paladio soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se evaluó la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad y selectividad mostrada por el catalizador.

La etapa de calcinación resulta clave para conseguir una adecuada interacción del metal con el soporte, por lo que la selección de una temperatura óptima permite mejorar el anclaje y la dispersión de la fase activa, y por tanto, puede resultar determinante en la actividad del catalizador. La calcinación se llevó a cabo en ambiente de aire, lo que favorece que en el sólido calcinado el Pd se encuentre mayoritariamente en estado oxidado (Pd^{n+}). Numerosos autores (Gómez-Sainero *et al.*, 2002; Aramendía *et al.*, 2002; Alonso *et al.*, 2002; Bae *et al.*, 2003) han observado que la actividad de los catalizadores de Pd en las reacciones

de hidrodechloración está íntimamente relacionada con la presencia tanto de Pd^{n+} como de Pd^0 . En general, se establece una relación óptima $[\text{Pd}^{n+}]/[\text{Pd}^0] \approx 1$, siendo la especie Pd^0 la implicada en la adsorción disociativa de la molécula de H_2 , mientras que el Pd^{n+} está relacionado con la adsorción de las especies cloradas involucradas en la reacción. En base a estas consideraciones, el sólido calcinado se sometió, en todos los casos, a una etapa posterior de reducción en atmósfera de hidrógeno a 350 °C con el objetivo de garantizar la presencia de ambas especies de metal (Pd^{n+} y Pd^0) en el catalizador.

En la Figura 5.1 se muestra la conversión de 4-CP y la selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidos para cada una de las temperaturas de calcinación estudiadas (200, 300 y 400 °C). El aumento de la temperatura de calcinación del catalizador incrementó ligeramente la velocidad de desaparición del 4-CP. No obstante, los tres catalizadores utilizados permitieron alcanzar la conversión completa de 4-CP en menos de 15 minutos, resultando altamente eficaces en el proceso.

Los únicos productos orgánicos obtenidos fueron fenol y ciclohexanona, disminuyendo la selectividad al primero conforme aumentó la correspondiente a ciclohexanona a lo largo de la reacción. Estos resultados indican que mientras que el fenol es un producto primario de reacción, la ciclohexanona constituye un producto secundario formado a partir de la hidrogenación del fenol en presencia de los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizados en este estudio. La selectividad hacia fenol y ciclohexanona, se vio influenciada por la temperatura utilizada durante la etapa de calcinación del catalizador. De este modo, a medida que se aumentó la temperatura de calcinación, la selectividad a ciclohexanona se vio favorecida en detrimento de la obtenida a fenol, pasando de un efluente de reacción con un 70% de fenol y un 30% de ciclohexanona al final del proceso (180 min) cuando el catalizador utilizado es el calcinado a 200 °C, a una mezcla del 50% de cada uno de los productos de reacción, cuando el catalizador se calcinó a 400 °C.

El análisis del valor de pH al inicio y al final de las reacciones mostró un importante descenso de este parámetro desde valores próximos a la neutralidad hasta un pH en torno a 3-4. Este descenso de pH se debe al HCl formado durante la

reacción de hidrodecloración, que en ocasiones se ha relacionado con la desactivación del catalizador observada en el proceso.

A partir de los productos de reacción obtenidos, se determinaron los balances de carbono y cloro para los ensayos realizados con los diferentes catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ siendo superiores al 95% en todos los casos. Estos resultados permiten descartar la presencia en cantidades significativas de otras especies orgánicas o cloradas en el medio de reacción.

Se puede concluir, por tanto, que el aumento en la temperatura de calcinación de los catalizadores de paladio modificó ligeramente la velocidad de desaparición de 4-CP y dio lugar a una mayor selectividad hacia ciclohexanona, lo que conlleva la reducción de la ecotoxicidad de los efluentes tratados.

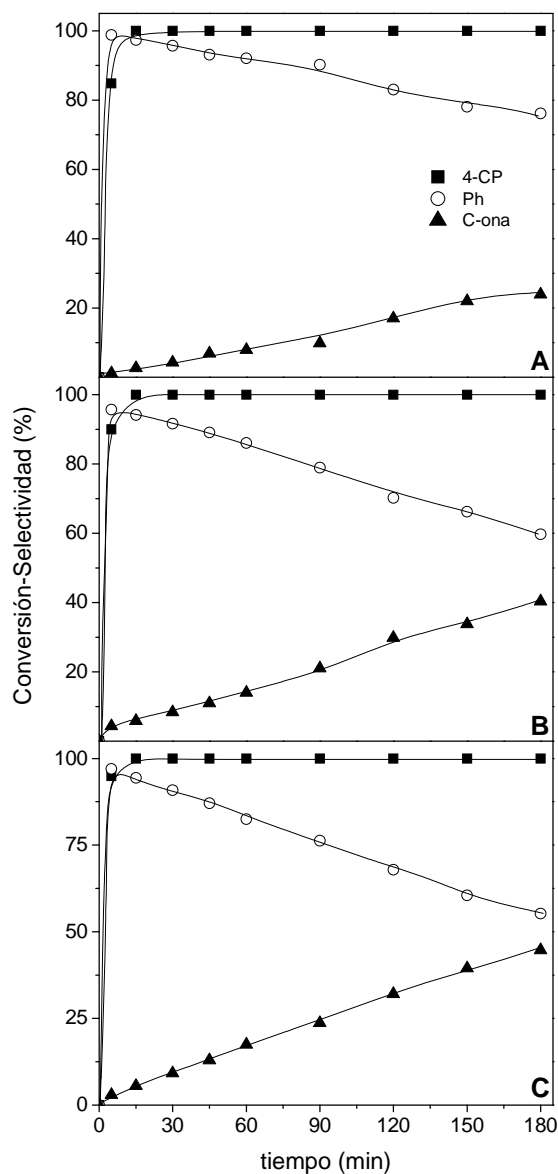


Figura 5.1. Evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad a los productos de reacción obtenida con los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la hidrodecloración de 4-CP con catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se propuso el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.2. Como se puede observar, se trata de un esquema lineal que consta de dos etapas en serie en las que el 4-CP se hidrodeclora para dar lugar a fenol y éste, a su vez, se hidrogena para producir ciclohexanona.

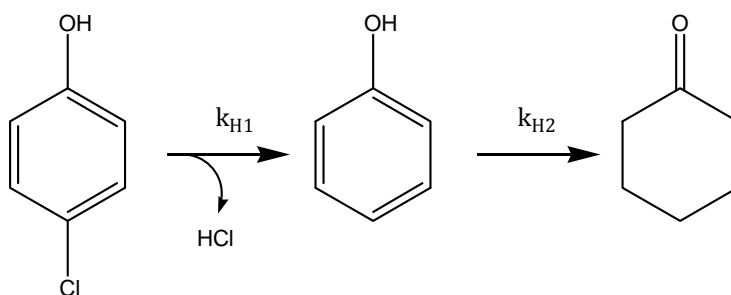


Figura 5.2. Esquema de reacción para la hidrodecloración de 4-CP utilizando catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃.

El modelo cinético desarrollado a partir del esquema de reacción anterior, considera que las diferentes etapas transcurren de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden, encontrándose el hidrógeno en suficiente exceso como para considerarse constante y poder ser englobado en las constantes cinéticas, de manera que se definen como constantes cinéticas aparentes. La velocidad de desaparición de 4-CP y las velocidades de formación de los productos generados en la reacción se definen a partir de su relación con las velocidades de cada etapa de reacción. Las velocidades de producción se expresan como la variación del número de moles de cada especie por unidad de tiempo, para un volumen constante de reacción y teniendo en cuenta que la concentración de catalizador es la misma en todos los ensayos. De acuerdo a estas consideraciones, el modelo cinético está constituido por las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dC_{4-CP}}{dt} = k_{H1} \cdot C_{4-CP} \quad [5.1]$$

$$\frac{dC_{Ph}}{dt} = k_{H1} \cdot C_{4-CP} - k_{H2} \cdot C_{Ph} \quad [5.2]$$

$$\frac{dC_{C-ona}}{dt} = k_{H2} \cdot C_{Ph} \quad [5.3]$$

El ajuste múltiple no lineal de los datos experimentales al modelo cinético propuesto se realizó utilizando el software científico Scientist 3.0 (Micromath), que permite el uso directo de las ecuaciones en forma diferencial, empleando como condiciones de contorno:

$$C_{4-CP} = C_{4-CP0}$$

$$C_{Ph} = C_{C-ona} = C_{C-ol} = 0$$

Como se puede observar en la Figura 5.3, donde se representa la evolución de la concentración de los diferentes compuestos orgánicos implicados en la reacción junto al ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto para los tres catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃, el modelo describe adecuadamente los resultados obtenidos. Por otro lado, la Tabla 5.2 recoge los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación correspondientes al ajuste realizado para cada uno de los catalizadores. En todos los casos, las constantes cinéticas aparentes presentaron sentido físico y los coeficientes de correlación resultaron próximos a la unidad.

Los valores de las constantes cinéticas son significativamente superiores a las reportadas por [Díaz *et al.*, \(2008\)](#). Dichos autores utilizaron catalizadores comerciales de Pd/ γ -Al₂O₃ (0,5% w/w en Pd) con configuración en cáscara de huevo y diámetro de partícula comprendido entre 2,8 y 3,2 mm en la hidrodechloración de 4-CP a 30 °C empleando un reactor tipo cesta agitado. La constante de hidrodechloración de 4-CP a fenol fue de 0,56 h⁻¹, dos órdenes de magnitud inferior a la obtenida en este trabajo, probablemente debido a la diferente configuración de los catalizadores (polvo o *pellets*) y a su proceso de elaboración.

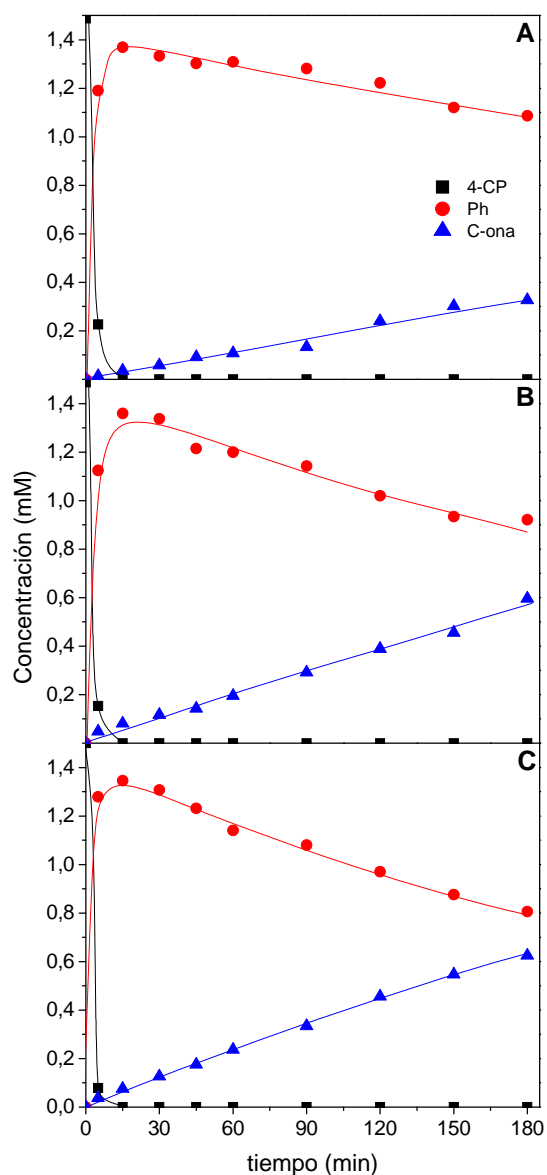


Figura 5.3. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al modelo cinético propuesto. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas). (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, posteriormente reducidos a 350 °C).

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto obtenidos con los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Temperatura calcinación (°C)	k_{H1} (h ⁻¹)	k_{H2} (h ⁻¹)	r^2
200	21,1	0,06	0,999
300	25,2	0,12	0,997
400	32,4	0,18	0,998

5.1.2. CATALIZADORES DE Rh/ γ -Al₂O₃

En esta Sección se estudia el proceso de hidrodechloración de 4-CP con catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃. Igual que para los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃, se analizó el efecto de la temperatura de calcinación del catalizador sobre su actividad y selectividad hacia los diferentes productos de reacción.

Como se puede observar en la Figura 5.4, la eliminación de 4-CP fue más lenta con los catalizadores de rodio que con los estudiados previamente de paladio (Figura 5.1), siendo en este caso necesarios al menos 30 minutos para alcanzar la eliminación completa del clorado. Como productos orgánicos de reacción se detectaron fenol, ciclohexanona y ciclohexanol. Este último no se obtuvo cuando la fase utilizada fue paladio en lugar de rodio, lo cual evidencia la elevada capacidad de hidrogenación de los catalizadores de rodio. Estos resultados resultan coherentes con los obtenidos previamente por *Díaz et al., (2008)* y *Molina et al., (2010)* en la hidrodechloración de 4-CP. Estos autores evidenciaron un mayor descenso de la toxicidad del efluente tratado al utilizar catalizadores de Rh en lugar de Pd, lo que se relaciona con la menor toxicidad del C-ol producido en este caso (*Kaiser y Palabrica, 1991*).

Como se puede observar en la Figura 5.4, la concentración máxima de fenol se obtuvo a los 5 minutos de reacción, representando en ese momento en torno a un 60% de los compuestos orgánicos presentes en el medio. Transcurridos 30 minutos tan solo se detectaron trazas de este compuesto en el efluente de reacción. La concentración de ciclohexanona también mostró un máximo a los 30 minutos de reacción. En ese momento la concentración de ciclohexanona representó algo más del 60% de los productos de reacción obtenidos. A partir de los 30 minutos su concentración disminuyó hasta desaparecer del medio una vez transcurridos los 180 minutos de reacción. La aparición y transformación de la ciclohexanona fue más lenta que la del fenol, pero la evolución de ambos compuestos resultó semejante. Por el contrario, la selectividad a ciclohexanol aumentó progresivamente, resultando el producto mayoritario al final del proceso con casi un 100% de la selectividad tras 180 min de reacción. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que mientras fenol y ciclohexanona constituyen dos intermedios de reacción, el ciclohexanol es el producto final del proceso y no sufre

transformación alguna en las condiciones de operación utilizadas en este trabajo. Por otro lado, la temperatura de calcinación de los catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃ no modificó la selectividad hacia los diferentes productos orgánicos de reacción, obteniéndose valores muy similares para los catalizadores calcinados a 200, 300 y 400 °C.

En analogía con el descenso de pH obtenido durante las reacciones de hidrodecloración llevadas a cabo con los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃, los efluentes obtenidos en la hidrodecloración de 4-CP con catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃ también alcanzaron valores de pH en torno a 3-4. Ello se relaciona con la formación de HCl durante la reacción por la eliminación del 4-CP, compuesto que fue completamente degradado mediante los dos catalizadores.

Los productos de reacción cuantificados permitieron cerrar los balances de carbono y cloro con valores superiores al 95% en todos los casos, descartándose así la presencia de otras especies orgánicas o cloradas en el medio de reacción.

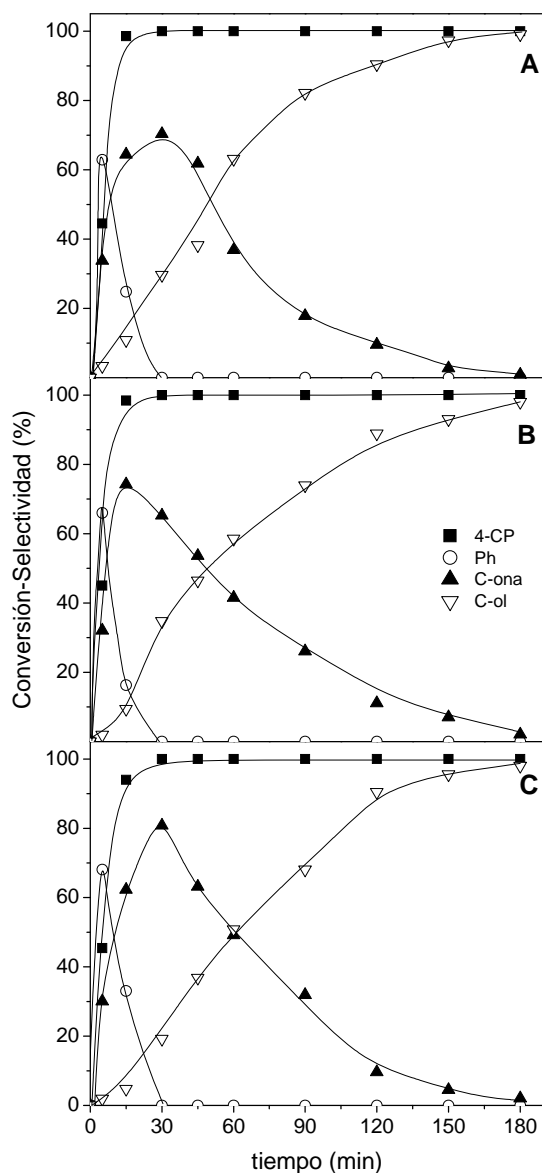


Figura 5.4. Evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad a los productos de reacción obtenida con los catalizadores de Rh/γ-Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

A la vista de la evolución de los productos obtenidos se propuso el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.5 para la hidrodechloración de 4-CP con catalizadores de Rh/γ-Al₂O₃.

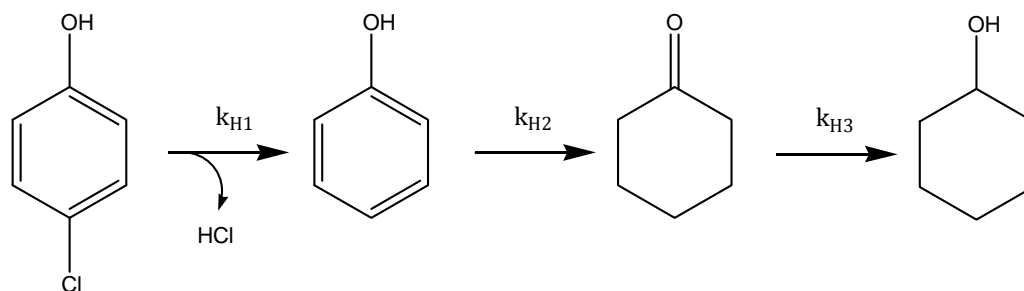


Figura 5.5. Esquema de reacción para la hidrodecloración de 4-CP utilizando catalizadores que contienen rodio como fase activa.

Como se puede observar, se trata de un esquema lineal similar al propuesto para los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃, pero en este caso se incluye una etapa adicional en la que la ciclohexanona producida a partir de fenol puede seguir hidrogenándose para dar ciclohexanol.

A partir del esquema de reacción propuesto y, como se hizo con los catalizadores de paladio, se obtuvo el modelo cinético que reproduce los resultados obtenidos con los catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃. Las ecuaciones [5.4]-[5.7] corresponden a las expresiones de velocidad de eliminación de 4-CP y a las velocidades de producción de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, respectivamente:

$$-\frac{dC_{4-CP}}{dt} = k_{H1} \cdot C_{4-CP} \quad [5.4]$$

$$\frac{dC_{Ph}}{dt} = k_{H1} \cdot C_{4-CP} - k_{H2} \cdot C_{Ph} \quad [5.5]$$

$$\frac{dC_{C-ona}}{dt} = k_{H2} \cdot C_{Ph} - k_{H3} \cdot C_{C-ona} \quad [5.6]$$

$$\frac{dC_{C-ol}}{dt} = k_{H3} \cdot C_{C-ona} \quad [5.7]$$

La Figura 5.6 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto. Como se puede observar, el modelo describe adecuadamente los resultados obtenidos.

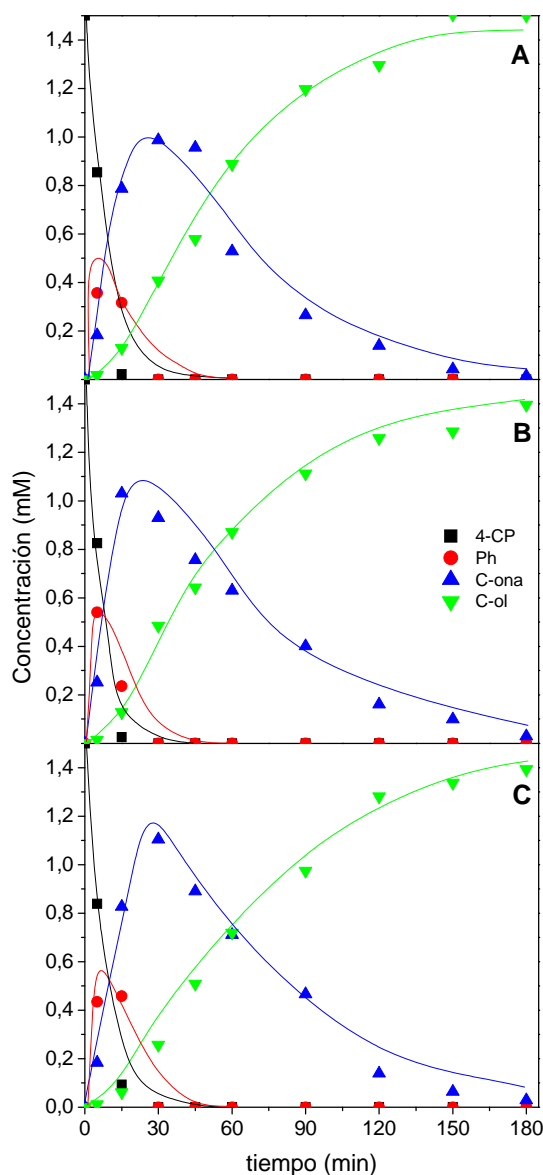


Figura 5.6. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃ al modelo cinético propuesto. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas). (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

Los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales correspondientes a los catalizadores de rodio al modelo se recogen en la Tabla 5.3. Al contrario de lo obtenido en los catalizadores de paladio, los parámetros cinéticos fueron muy similares con independencia de la temperatura de calcinación utilizada, pudiéndose afirmar que esta variable no modifica sustancialmente la velocidad de las diferentes etapas del proceso.

Las constantes cinéticas obtenidas en la hidrodecloración de 4-CP mediante catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃ también fueron superiores a las reportadas por [Díaz et al., \(2008\)](#), quienes obtuvieron un valor de 0,52 h⁻¹ para la etapa de hidrodecloración de 4-CP a fenol. El menor valor de la constante obtenida por dichos autores se relaciona con la configuración del catalizador utilizado, que fue de cáscara de huevo con un diámetro de 2,8-3,2 mm y un contenido en Rh del 0,5% w/w.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto obtenidos con los catalizadores de Rh/ γ -Al₂O₃.

Temperatura calcinación (°C)	k _{H1} (h ⁻¹)	k _{H2} (h ⁻¹)	k _{H3} (h ⁻¹)	r ²
200	7,62	9,78	1,21	0,999
300	7,56	10,20	1,02	0,992
400	7,50	8,22	0,96	0,989

5.2. CATALIZADORES BIMETÁLICOS

En los últimos años, la bibliografía recoge diversos trabajos en los que la hidrodecloración catalítica se lleva a cabo en presencia de catalizadores bimetálicos. El desarrollo de este tipo de catalizadores tiene por objeto la mejora de las características físico-químicas de los catalizadores monometálicos de metales nobles que se han utilizado tradicionalmente en el proceso. Una de las combinaciones de metales más estudiadas en la bibliografía es la constituida por paladio y rodio, de modo que se combina la elevada actividad hidrodeclorante del paladio con la gran capacidad hidrogenante del rodio. [Bovkun et al., \(2005\)](#) obtuvieron buenos resultados en la hidrodecloración catalítica de diferentes clorofenoles mediante catalizadores bimetálicos compuestos por Pd y Rh incluidos en una matriz sol-gel. En este sentido, los catalizadores bimetálicos permitieron alcanzar como producto mayoritario de la reacción el ciclohexano, mientras que los catalizadores monometálicos de Pd y Rh obtuvieron principalmente fenol y ciclohexanona, lo que demuestra un menor avance de la reacción. Dichos autores atribuyeron la mayor actividad del catalizador bimetálico a efectos sinérgicos entre los dos metales. Por el contrario, [Pozan y Boz \(2006\)](#) compararon la actividad de los catalizadores Pd/CA, Rh/CA y Pd-Rh/CA en la hidrodecloración

catalítica de 2,4-diclorofenol, concluyendo que la adición de rodio en el catalizador basado en paladio no mejoró su actividad en la reacción, aunque el catalizador bimetalico sí mostró ser más activo que el basado únicamente en rodio. A pesar de la elevada actividad de los catalizadores bimetalicos de Pd-Rh, su susceptibilidad a la desactivación durante la reacción de hidrodecloración junto al coste de los mismos supone una clara limitación a su aplicación para el tratamiento de corrientes contaminadas. Por ello, y con el objetivo de obtener catalizadores resistentes a la desactivación y de menor coste, diversos autores se han centrado en el desarrollo de catalizadores bimetalicos constituidos por un metal noble y un metal de transición que resulten activos en las reacciones de hidrodecloración. Entre los metales de transición estudiados, se encuentran el níquel (Simagina *et al.*, 2003; Keane, 2004; Ko *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010) o el cobre (Lambert *et al.*, 2005), aunque recientemente destaca el empleo de hierro (Golubina *et al.*, 2006; Wei *et al.*, 2006; Lien y Zhang, 2007; Babu *et al.*, 2009). Los estudios publicados han demostrado que estos metales permiten reducir el coste del catalizador final, mejorando su estabilidad y manteniendo una elevada actividad en la reacción. Sin embargo, por sí solos no suelen presentar una actividad significativa en la hidrodecloración, por lo que suelen utilizarse como co-metales en catalizadores donde la verdadera fase activa la constituyen metales nobles como el Pd o el Rh (Golubina *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2008; Amorim *et al.*, 2011).

En base a los estudios de la bibliografía y de acuerdo a los resultados obtenidos con catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ y Rh/ γ -Al₂O₃, se planteó el desarrollo de catalizadores bimetalicos de Pd-Fe y Rh-Fe soportados sobre γ -Al₂O₃ para su aplicación en la hidrodecloración de clorofenoles.

5.2.1. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR Fe/ γ -Al₂O₃

El estudio previo de la actividad mostrada por el Fe en las reacciones de hidrodecloración resulta fundamental para el posterior desarrollo de catalizadores bimetalicos en los que se incorpore este metal. Puesto que el empleo de Fe como fase activa apenas ha sido estudiado en la bibliografía, se llevó a cabo la hidrodecloración de 4-CP empleando un catalizador de Fe/ γ -Al₂O₃.

En la Figura 5.7 se muestran los resultados obtenidos en la reacción con un catalizador de Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 200, 300 y 400 °C, y posteriormente reducido a 350 °C. Como se puede observar, independientemente de la temperatura de calcinación empleada, el catalizador apenas resultó activo en el proceso de hidrodecloración. La concentración de 4-CP permaneció prácticamente constante en los 180 minutos de reacción, detectándose fenol (Ph) en trazas en todos los ensayos. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por Golubina *et al.*, (2006), quienes no detectaron actividad alguna al utilizar un catalizador de Fe/CA en la hidrodecloración catalítica de 1,4-diclorobenceno. Tampoco Choi *et al.*, (2008) observaron transformación alguna de 2,4,6-TCP tras 40 días de experimento en presencia de una elevada concentración (100 g·L⁻¹) de un catalizador de hierro metálico.

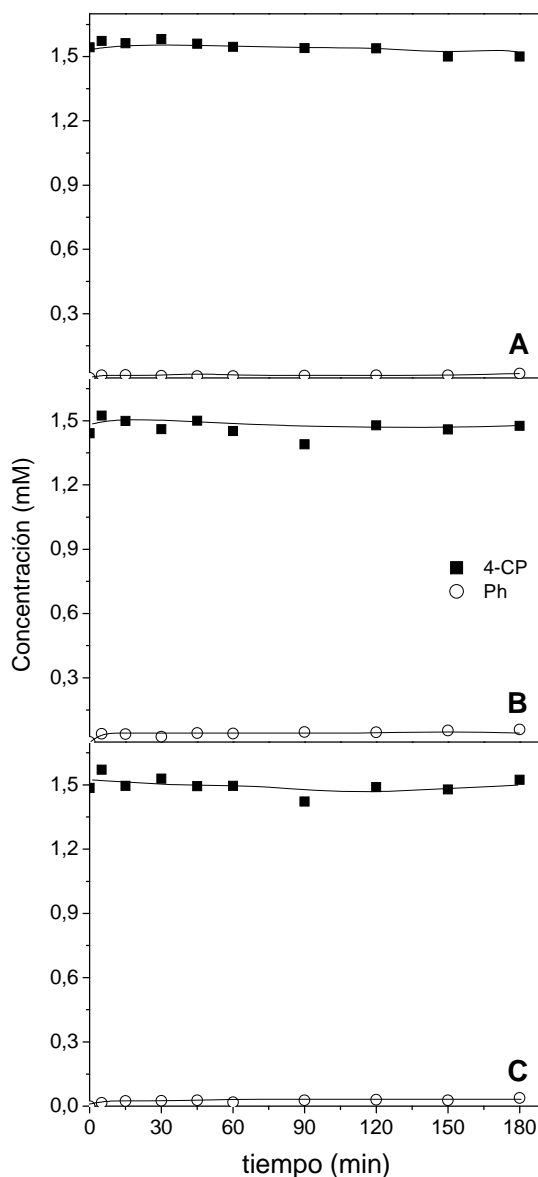


Figura 5.7. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción durante la hidrodecloración de 4-CP en presencia de catalizadores de Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, posteriormente reducidos a 350 °C).

5.2.2. CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd-Fe/ γ -Al₂O₃

Los catalizadores bimetálicos basados en paladio a los que se adiciona hierro como co-metal son objeto cada vez más frecuente de investigación en reacciones de hidrodecloración (Ko *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2010). Ello se debe fundamentalmente a que permite la estabilización de las

partículas metálicas, la formación de aleaciones y la prevención del envenenamiento de paladio (Golubina *et al.*, 2006). De hecho, Golubina *et al.*, (2006) evidenciaron que la adición de hierro a un catalizador de paladio permite disminuir la cantidad de éste en el catalizador manteniendo la misma actividad en la reacción de hidrodecloración de 1,4-diclorobenceno, hexaclorobenceno y 2,4,8-triclorodibenzofurano.

En este apartado se evalúa la influencia que ejerce la incorporación de hierro como co-metal sobre la actividad de catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ en la hidrodecloración de 4-CP.

5.2.2.1. Influencia de las condiciones de preparación en las propiedades de los catalizadores bimetálicos Pd-Fe/ γ -Al₂O₃

Se estudió la influencia de las condiciones de preparación de los catalizadores bimetálicos Pd-Fe/ γ -Al₂O₃. Concretamente, se analizó el efecto de la temperatura de calcinación y reducción en la actividad catalítica y en las propiedades de los mismos.

Influencia de la temperatura de calcinación

La temperatura de calcinación mostró una influencia significativa en la actividad de los catalizadores de paladio (Sección 5.1.1.), por lo que se consideró interesante evaluar el efecto de esta variable en los catalizadores bimetálicos preparados. En todos los casos la etapa posterior de reducción se llevó a cabo en atmósfera de hidrógeno a 350 °C.

En la Figura 5.8 se muestra la evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad hacia fenol y ciclohexanona para las tres temperaturas de calcinación estudiadas. Se puede observar que, al igual que ocurría con los catalizadores monometálicos de Pd/ γ -Al₂O₃, la temperatura de calcinación no modificó la velocidad de eliminación de 4-CP de forma significativa, detectándose de nuevo fenol y ciclohexanona, como únicos productos de reacción. También en este caso, el aumento de la temperatura de calcinación originó un incremento en la selectividad

a ciclohexanona, aunque en menor medida que con el catalizador monometálico. Estos resultados confirman que el incremento en la temperatura de calcinación modifica los centros activos de paladio haciendo al catalizador más susceptible de hidrogenar el fenol a ciclohexanona.

Por otro lado, cabe destacar que independientemente de la temperatura de calcinación utilizada, la incorporación de hierro a los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ condujo a una mayor producción de fenol en detrimento de ciclohexanona (Figuras 5.1 y 5.8). De este modo, para el catalizador bimetálico calcinado a 400 °C, se obtuvieron selectividades a ciclohexanona inferiores al 20%, mientras que con el catalizador monometálico se llegaron a valores próximos al 50% tras 180 minutos de reacción. Las diferencias de selectividad observadas podrían ser determinantes en la selección del catalizador más adecuado para llevar a cabo la hidrodecloración de 4-CP, ya que la toxicidad del efluente obtenido será ligeramente menor en el caso de utilizar el catalizador monometálico de Pd/ γ -Al₂O₃.

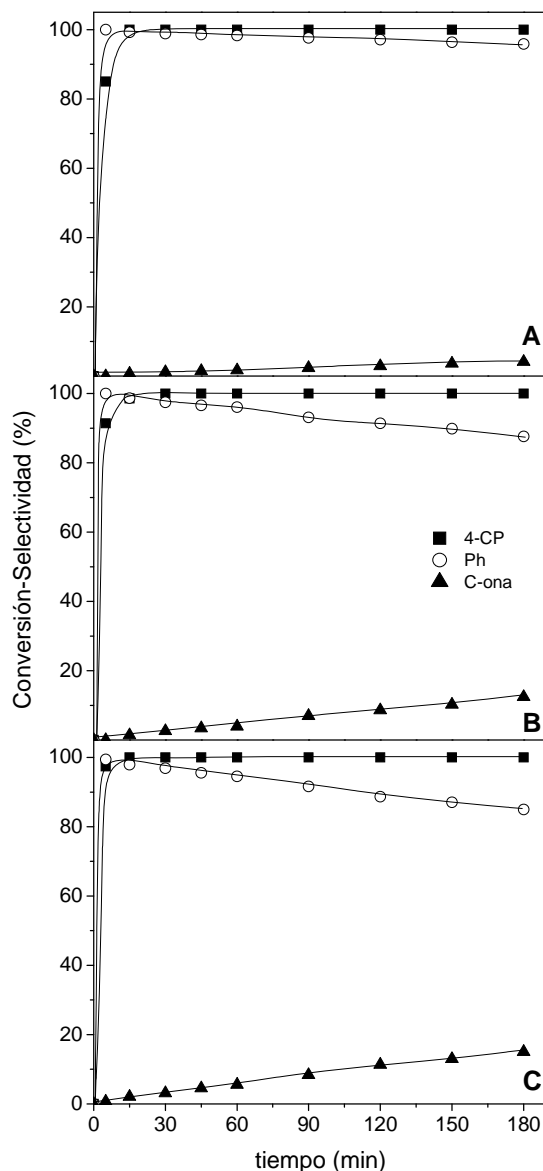


Figura 5.8. Evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad a los productos de reacción obtenida con los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

Además de afectar a las propiedades catalíticas, la incorporación de hierro provocó el desarrollo de propiedades magnéticas en los catalizadores con independencia de la temperatura de calcinación empleada (Figura 5.9). Estas propiedades facilitarían enormemente la recuperación del catalizador en una aplicación real del proceso y, por tanto, resultan especialmente interesantes si el catalizador utilizado contiene un metal noble de elevado coste como fase activa.



Figura 5.9. Propiedades magnéticas mostradas por los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ en función de la temperatura de calcinación (A: calcinado a 200 °C, B: calcinado a 300 °C, C: calcinado a 400 °C, todos reducidos a 350 °C).

Influencia de la temperatura de reducción

Del mismo modo que se analizó el efecto de la temperatura de calcinación, se evaluó la influencia de modificar la temperatura de reducción en las propiedades de los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃. En este caso, la temperatura de calcinación de los catalizadores se fijó en 400 °C con el objetivo de obtener la mayor selectividad posible hacia ciclohexanona.

La Figura 5.10 muestra los resultados de actividad de los catalizadores bimetalicos de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a 400 °C y reducidos a tres temperaturas diferentes (150, 250 y 350 °C). Como se puede observar, la evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad del proceso a fenol y ciclohexanona resultó muy similar en todos los casos. El 4-CP fue eliminado en los primeros minutos de reacción, obteniéndose fenol como producto mayoritario, y en menor proporción, ciclohexanona. La selectividad del proceso a ciclohexanona aumentó

progresivamente a lo largo de la reacción mientras que la selectividad a fenol siguió la evolución opuesta. Esta tendencia se observó incluso cuando no existía 4-CP en el medio, lo que de nuevo evidencia que el fenol se transforma a ciclohexanona en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo cuando el catalizador utilizado contiene paladio como fase activa.

La Figura 5.11 muestra el efecto de la temperatura de reducción en las propiedades magnéticas del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ previamente calcinado a 400 °C. Como se puede apreciar, el magnetismo mostrado por el sólido aumentó conforme se incrementó la temperatura de reducción desde 150 a 350 °C, pasando de un material que prácticamente no presenta propiedades magnéticas y, por tanto, no resultó atraído por el imán, a otro fuertemente magnético que fue completamente atraído por el imán, quedando retenido en la parte superior del vial.

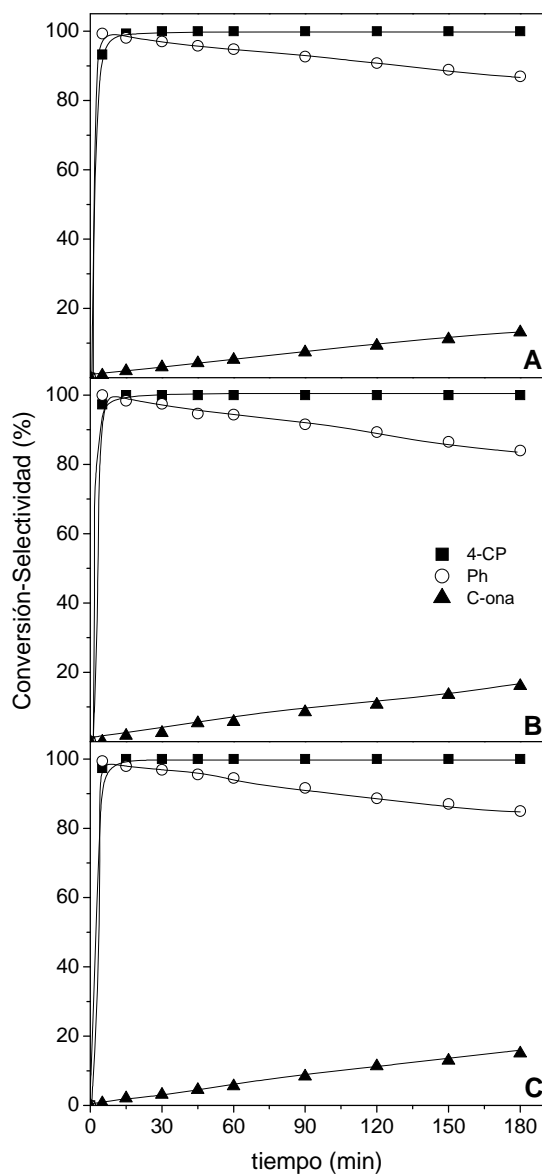


Figura 5.10. Evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad a los productos de reacción obtenida con los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ reducidos a diferentes temperaturas (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C).



Figura 5.11. Propiedades magnéticas mostradas por el catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ en función de la temperatura de reducción (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C, calcinados previamente a 400 °C).

Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el aumento de la temperatura de reducción posibilita la transformación de parte del Fe (III), presente en el sólido calcinado, a Fe (II), obteniéndose magnetita, que confiere propiedades magnéticas al catalizador final. Esta transformación de las especies de Fe presentes en el sólido se evidenció mediante el análisis por XPS de los tres catalizadores. En la Figura 5.12 se recoge la deconvolución de la región espectral correspondiente al Fe 3p del catalizador. Como se puede observar, el sólido reducido a 150 °C presenta una única banda cuyo máximo se encuentra a una energía de ligadura de 55,6 eV, lo que confirmó la presencia en el catalizador de una única especie de hierro, Fe (III). Sin embargo, en los catalizadores reducidos a 250 y 350 °C aparecen dos bandas con máximos a energías de ligadura de 53,8 y 55,6 eV, lo que de acuerdo con Yamashita y Hayes, (2008), confirma la presencia de las especies Fe (II) y Fe (III) en el catalizador. La proporción de las especies Fe (II):Fe (III) obtenida a la temperatura de 350 °C fue de 0,30:0,70, siendo la

reportada en la bibliografía para la magnetita de 0,33:0,67 (Yamashita y Hayes, 2008).

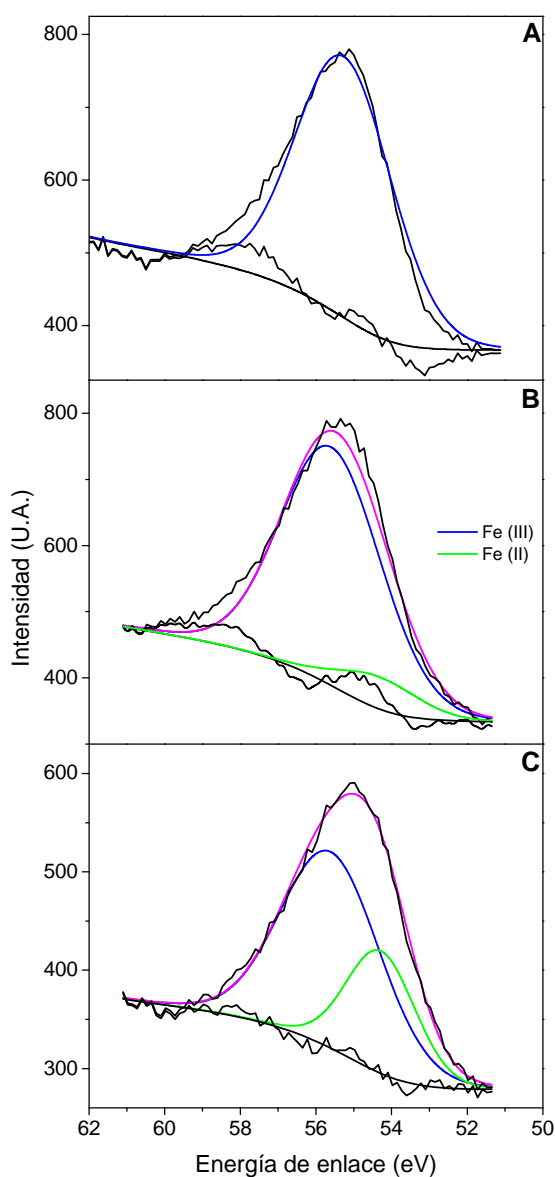


Figura 5.12. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Fe 3p de los catalizadores Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ reducidos a diferentes temperaturas (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C, calcinados previamente a 400 °C).

Los cambios en las especies de hierro presentes en el catalizador al modificar la temperatura de reducción, resultaron evidentes no sólo por el cambio en las propiedades magnéticas del sólido, sino también por el cambio en su aspecto. En la Figura 5.13 se muestra una fotografía de los tres catalizadores en la que se puede apreciar una variación progresiva del color del sólido, resultando

más rojizo el catalizador reducido a menor temperatura (que contiene únicamente Fe (III)) y oscureciéndose conforme aumenta la temperatura de reducción. Esto resulta coherente con la formación de magnetita en el catalizador sometido a la temperatura de reducción más elevada, ya que este material presenta un típico color negruzco (Dresco *et al.*, 1999).

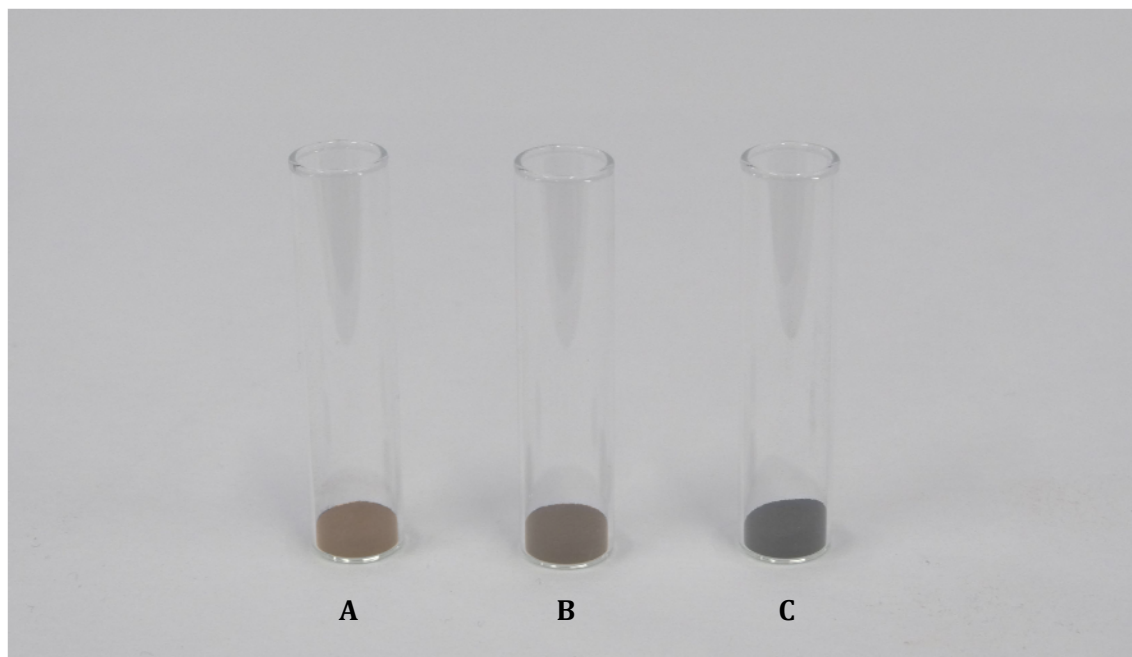


Figura 5.13. Aspecto de los catalizadores Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ en función de la temperatura de reducción (Temperatura de reducción: A: 150 °C, B: 250 °C, C: 350 °C, calcinados previamente a 400 °C).

Considerando los resultados de actividad obtenidos con los catalizadores bimetalicos de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ se puede asumir que la hidrodecloración de 4-CP se produce de acuerdo al mismo esquema de reacción que el propuesto para el catalizador monometálico de Pd/ γ -Al₂O₃. De este modo, el 4-CP se hidrodeclora a través de un esquema lineal dando lugar a fenol, el cual se hidrogena para producir ciclohexanona. El modelo cinético desarrollado a partir de este esquema de reacción fue, por tanto, similar al de los catalizadores monometálicos de Pd. Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran el ajuste de las ecuaciones propuestas por el modelo a los datos experimentales. Como se puede observar, el modelo describe adecuadamente los resultados experimentales.

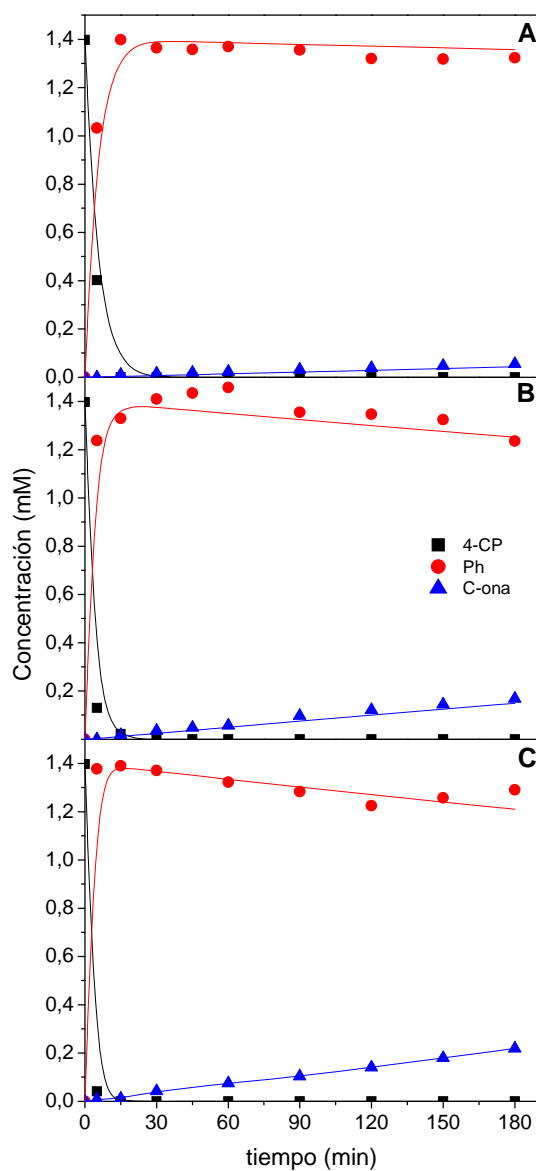


Figura 5.14. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ reducidos a 350 °C al modelo cinético propuesto. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas). (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

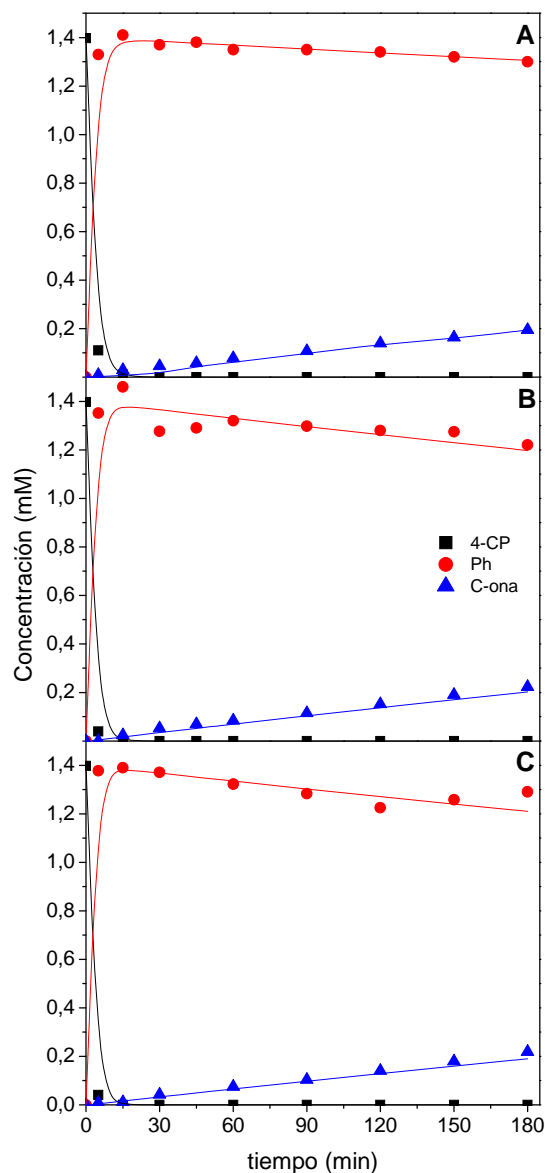


Figura 5.15. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a 400 °C al modelo cinético propuesto. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas). (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C, calcinados previamente a 400 °C).

Las Tablas 5.4 y 5.5 recogen los resultados del ajuste de los datos experimentales correspondientes al estudio del efecto de la temperatura de calcinación y de reducción, respectivamente, al modelo propuesto.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto obtenidos con los catalizadores Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ reducido a 350 °C.

Temperatura calcinación (°C)	k _{H1} (h ⁻¹)	k _{H2} (h ⁻¹)	r ²
200	22,32	0,048	0,999
300	27,18	0,061	0,998
400	47,22	0,072	0,999

5.5. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto obtenidos con el catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C.

Temperatura reducción (°C)	k _{H1} (h ⁻¹)	k _{H2} (h ⁻¹)	r ²
150	35,22	0,012	0,995
250	41,76	0,067	0,998
350	47,22	0,072	0,999

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas evidencian que la primera etapa, en la que el átomo de cloro del 4-CP es sustituido por uno de hidrógeno, es varios órdenes de magnitud más rápida que la correspondiente al proceso de hidrogenación del fenol para todos los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃. El aumento de la temperatura de calcinación dio lugar a un incremento en ambas constantes de reacción, siendo especialmente significativo el aumento en el valor de la constante k_{H1}. Este resultado indica que la temperatura de calcinación puede aumentar sensiblemente la velocidad de reacción, y por tanto, resulta un parámetro determinante a la hora de diseñar el reactor en el que realizar la hidrodechloración.

Al comparar los resultados obtenidos con los catalizadores mono- y bimetalicos que contienen paladio como fase activa (Tablas 5.2 y 5.4) se aprecia un considerable aumento de la velocidad de dechloración cuando se adiciona hierro al catalizador, especialmente para la temperatura de calcinación más elevada. En definitiva, la máxima velocidad de reacción se alcanzó para el catalizador bimetalico Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C y reducido a 350 °C, condiciones en las que, además, se garantiza el desarrollo de propiedades magnéticas en el sólido.

5.2.3. CATALIZADORES BIMETÁLICOS Rh-Fe/ γ -Al₂O₃

La investigación sobre la influencia de la adición de hierro sobre los catalizadores de rodio es una variable que aún no se ha analizado en la bibliografía. Sin embargo, este estudio resulta interesante ya que el catalizador monometálico mostró una elevada selectividad a ciclohexanol, lo que puede suponer una importante ventaja de cara a la aplicación real de la hidrodecloración de clorofenoles a un proceso de descontaminación de agua. Por su lado, la adición de hierro permitiría conferir propiedades magnéticas al sólido, combinando de este modo una adecuada actividad catalítica y la posibilidad de recuperar fácilmente el catalizador al final del proceso.

5.2.3.1. Influencia de las condiciones de preparación en las propiedades de los catalizadores bimetálicos Rh-Fe/ γ -Al₂O₃

Como ya se hizo con los catalizadores de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃, se analizó el efecto de las temperaturas de calcinación y de reducción en las propiedades de los diferentes catalizadores bimetálicos preparados empleando rodio como fase activa. El objetivo de este estudio fue obtener un material altamente activo en la hidrodecloración de 4-CP y selectivo a ciclohexanol que muestre, además, unas adecuadas propiedades magnéticas que garanticen su recuperación al final del proceso.

Influencia de la temperatura de calcinación

En la Figura 5.16 se representa la evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad del proceso hacia fenol, ciclohexanona y ciclohexanol cuando se utilizan catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a tres temperaturas diferentes. En todos los casos, tras la etapa de calcinación, el catalizador fue sometido a un tratamiento de reducción en atmósfera de H₂ a 350 °C. A diferencia de lo que ocurría con el catalizador monometálico, en el caso de los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ el aumento de la temperatura de calcinación provocó un ligero incremento de la velocidad de transformación de 4-CP.

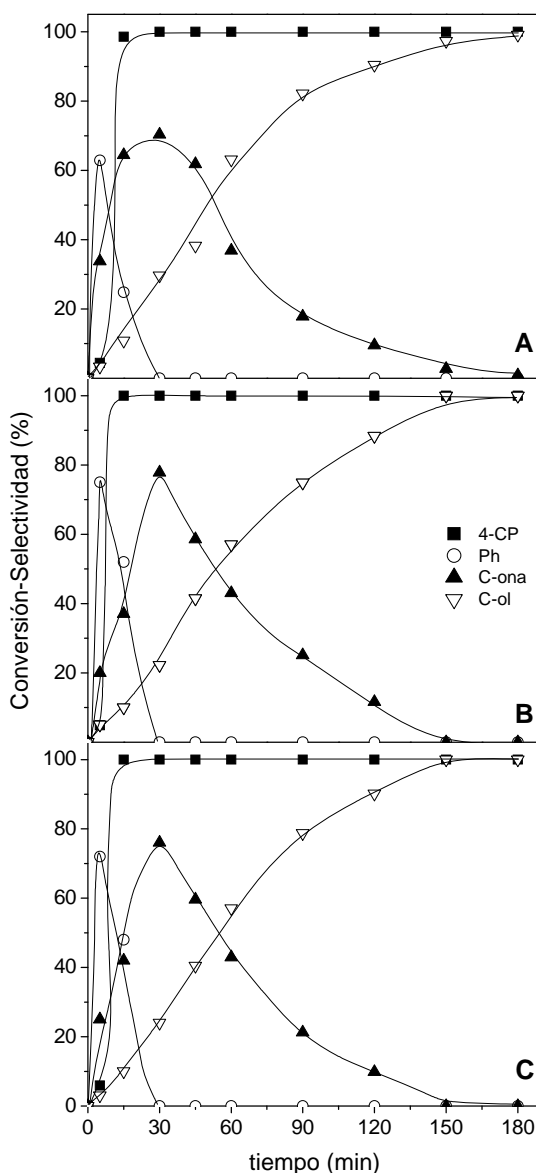


Figura 5.16. Evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad a los productos de reacción obtenida con los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

Al igual que con el monometálico, durante la hidrodechloración de 4-CP con catalizadores bimetálicos de Rh se detectaron fenol y ciclohexanona como intermedios, y ciclohexanol, como producto final de reacción, de manera que tras 180 min éste fue el único compuesto orgánico presente en el medio. Aunque la evolución de la selectividad a los productos de reacción fue similar, la degradación de fenol y ciclohexanona parece ser algo más rápida conforme aumenta la temperatura de calcinación del catalizador bimetálico. A pesar de estas ligeras

diferencias, cabe destacar que esta variable de preparación ejerce una mayor influencia en los catalizadores en los que se empleó paladio como fase activa.

Como se puede observar en la Figura 5.17, los catalizadores bimetálicos de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a 200, 300 y 400 °C y reducidos posteriormente a 350 °C presentaron un fuerte magnetismo. Por tanto, aunque esta variable modifica ligeramente la actividad de los catalizadores, no resulta determinante en el desarrollo de las propiedades magnéticas del material.



Figura 5.17. Propiedades magnéticas mostradas por los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ en función de la temperatura de calcinación (A: calcinado a 200 °C, B: calcinado a 300 °C, C: calcinado a 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

Influencia de la temperatura de reducción

Una vez evaluada la influencia de la temperatura de calcinación, se procedió a analizar el efecto de modificar la temperatura de reducción en las propiedades de los catalizadores bimetálicos Rh-Fe/ γ -Al₂O₃.

En la Figura 5.18 se puede observar la evolución de la conversión y de la selectividad a los diferentes productos de reacción durante la hidrodecloración de 4-CP en presencia de catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinados a 400 °C y reducidos a distintas temperaturas. En este caso, se observó un ligero aumento en la velocidad de desaparición de 4-CP y en la de eliminación de fenol con el incremento de la temperatura de reducción, mientras que la evolución de la selectividad a ciclohexanona y ciclohexanol no sufrió cambios significativos. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la temperatura de reducción ejerce una escasa influencia en la actividad mostrada por los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃.

Al igual que se observó con los catalizadores bimetálicos de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃, las propiedades magnéticas de los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ mostraron ser claramente dependientes de la temperatura de reducción (Figura 5.19). De este modo, sólo a partir de una temperatura de reducción igual o mayor a 250 °C se aprecia magnetismo, obteniéndose un material fuertemente magnético cuando la temperatura de reducción utilizada fue de 350 °C. Como ya se ha indicado previamente, las características magnéticas del catalizador facilitan su recuperación al finalizar la reacción, abaratando consecuentemente los costes de funcionamiento en una aplicación real, ya que el rodio es un metal precioso.

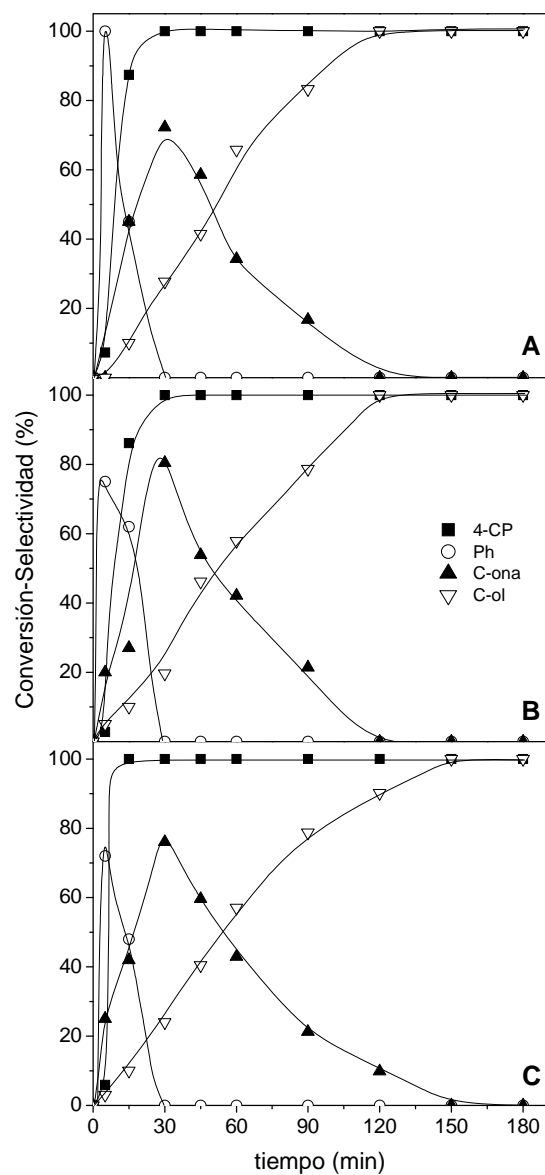


Figura 5.18. Evolución de la conversión de 4-CP y de la selectividad a los productos de reacción obtenida con los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ reducidos a diferentes temperaturas (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C, calcinados previamente a 400 °C).

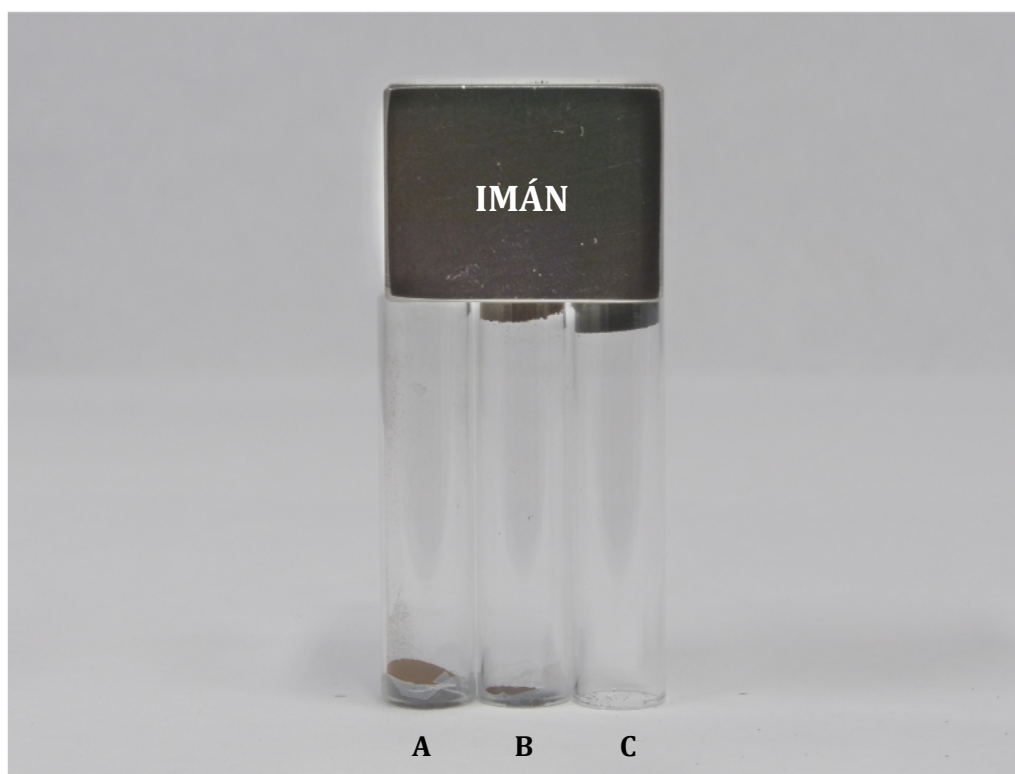


Figura 5.19. Propiedades magnéticas mostradas por el catalizador Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ en función de la temperatura de reducción (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C, calcinados previamente a 400 °C).

Los resultados de actividad obtenidos en la hidrodecloración de 4-CP con catalizadores bimetálicos Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ permitieron plantear el mismo esquema de reacción y el mismo modelo cinético que los propuestos previamente para los catalizadores monometálicos de Rh. De este modo, el 4-CP se hidrodeclora para dar lugar a fenol, el cual se hidrogena para producir ciclohexanona que, a su vez, puede seguir hidrogenándose para dar ciclohexanol.

En las Figuras 5.20 y 5.21 se muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos con los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ al modelo. Como se puede apreciar, los ajustes resultaron menos precisos que los obtenidos con los catalizadores Pd-Fe/ γ -Al₂O₃, aunque describen correctamente la tendencia observada.

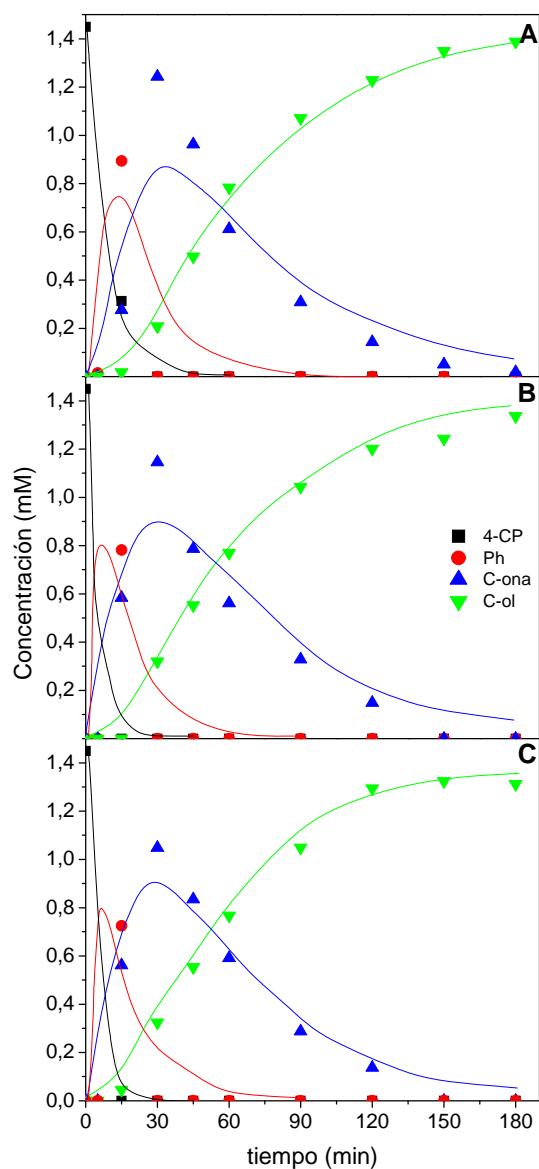


Figura 5.20. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ reducidos a 350 °C al modelo cinético propuesto. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas). (Temperatura de calcinación: A: 200 °C; B: 300 °C; C: 400 °C, reducidos posteriormente a 350 °C).

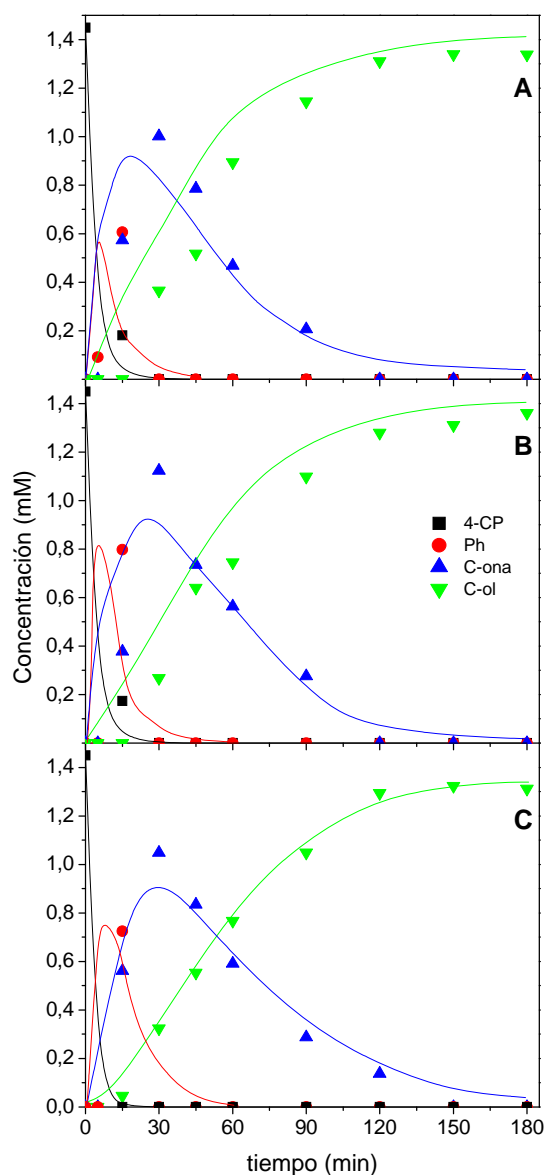


Figura 5.21. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ a 400 °C al modelo cinético propuesto. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas). (Temperatura de reducción: A: 150 °C; B: 250 °C; C: 350 °C).

Los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo con los catalizadores de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ se recogen en las Tablas 5.6 y 5.7.

Tabla 5.6. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto obtenidos con el catalizador Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ reducido a 350 °C.

Temperatura calcinación (°C)	k _{H1} (h ⁻¹)	k _{H2} (h ⁻¹)	k _{H3} (h ⁻¹)	r ²
200	7,74	4,92	1,14	0,970
300	13,26	4,80	1,14	0,985
400	12,62	4,86	1,21	0,989

Tabla 5.7. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto obtenidos con el catalizador Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C.

Temperatura reducción (°C)	k _{H1} (h ⁻¹)	k _{H2} (h ⁻¹)	k _{H3} (h ⁻¹)	r ²
150	8,52	5,94	1,38	0,989
250	9,02	4,86	1,32	0,979
350	12,62	4,86	1,21	0,989

En general, las constantes cinéticas correspondientes a la primera etapa del proceso (k_{H1}), en la que se produce la decloración de 4-CP a fenol, resultaron sensiblemente menores que con los catalizadores de paladio, independientemente de las temperaturas de calcinación y reducción, o de si el catalizador contenía o no hierro como co-metal. Estos resultados contrastan con los reportados por *Díaz et al., (2008)*, quienes afirmaron que, tanto los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ como de Rh/ γ -Al₂O₃ presentan una capacidad declorante del 4-CP parecida, obteniendo constantes cinéticas similares en ambos casos.

De acuerdo a los resultados mostrados en las Tablas 5.5-5.7, las constantes cinéticas de hidrogenación de fenol a ciclohexanona (k_{H2}) son muy superiores en los catalizadores que contienen rodio como fase activa respecto a los que contenían paladio. Este hecho parece relacionado con la elevada capacidad hidrogenante del rodio, que permite alcanzar mayor extensión de la reacción, produciendo ciclohexanol como compuesto final. Otros autores han mostrado resultados similares para la hidrodecloración de 4-CP, indicando que los catalizadores de paladio son los más activos para la decloración de 4-CP a fenol (*Calvo et al., 2009*).

La incorporación de hierro a los catalizadores de rodio dio lugar a un aumento considerable en la constante k_{H1} , mientras que k_{H2} disminuyó ligeramente y k_{H3} apenas se vio modificada. Para estos catalizadores, los valores de los parámetros cinéticos fueron muy similares para las tres temperaturas de calcinación, apreciándose una ligera mejora de la velocidad en la primera etapa del proceso (k_{H1}) al aumentar la temperatura de calcinación de 200 a 300 °C, y no observándose diferencias importantes al incrementar aún más esta variable de preparación. Las demás constantes no mostraron variaciones importantes con la temperatura de calcinación.

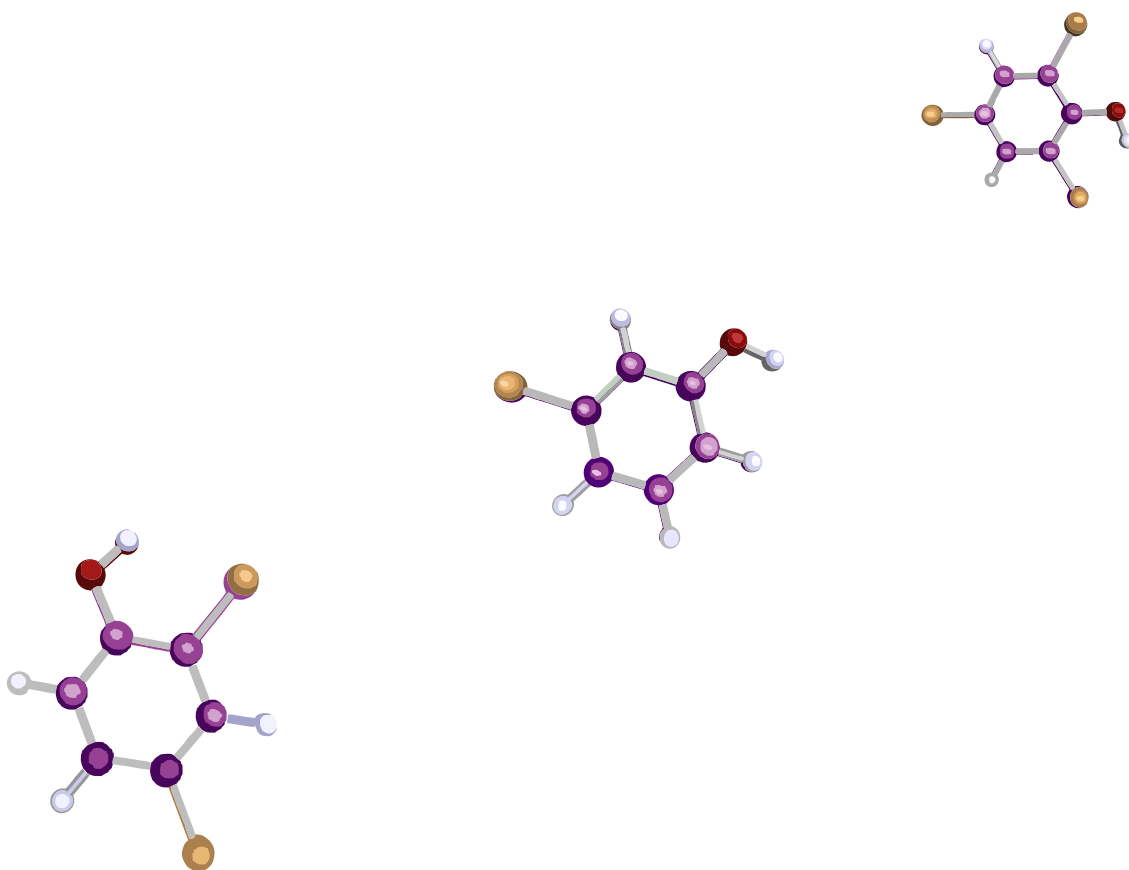
Igual que con los catalizadores de paladio, el aumento de la temperatura de reducción en los catalizadores bimetálicos de Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ (Tabla 5.7) provocó un incremento en la constante correspondiente a la etapa de decloración (k_{H1}), no afectando al resto de constantes cinéticas calculadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la máxima actividad de los catalizadores de rodio se alcanzó al incorporar hierro como co-metal y calcinar el sólido a 400 °C para posteriormente reducirlo a 350 °C. Estas condiciones de preparación garantizan además el desarrollo de propiedades magnéticas en el catalizador y, por tanto, facilitan su recuperación al final del proceso.

A lo largo de este Capítulo se ha estudiado el proceso de hidrodecloración catalítica mediante el empleo de catalizadores basados en metales nobles (paladio o rodio) a los que se incorporó hierro como co-metal. La elección de paladio o rodio como fase activa dependerá de si se pretende obtener una mayor velocidad en la etapa de decloración, en cuyo caso convendrá usar paladio, o una mayor extensión en la reacción para alcanzar una mayor reducción de la toxicidad del efluente, en cuyo caso convendrá utilizar rodio. Sea cual sea la elección, la incorporación de hierro como co-metal y el empleo de las máximas temperaturas de calcinación y reducción (400 y 350 °C, respectivamente) mejora las propiedades catalíticas del sólido a la vez que le confiere propiedades magnéticas que pueden ser muy útiles de cara a la aplicación real del proceso, ya que facilita la recuperación de un sólido que contiene un metal noble de elevado coste.

La incorporación de hierro a los catalizadores de paladio o rodio mejora la actividad decloradora de los mismos, si bien la actividad hidrogenante se ve

reducida. Por lo tanto, el empleo de catalizadores bimetálicos basados en hierro ha de llevarse a cabo cuando el objetivo fundamental sea la decloración del organoclorado. Ello sería muy conveniente de cara a combinar este proceso con uno posterior que complete el proceso de eliminación de los contaminantes, como podría ser un tratamiento biológico o un tratamiento de oxidación, donde se ha demostrado que las moléculas organocloradas pueden dar lugar a intermedios de elevada toxicidad.



CAPÍTULO 6

*Eliminación de clorofenoles mediante
la combinación de hidrodecloración
catalítica y Fenton heterogéneo*





CAPÍTULO 6

Eliminación de clorofenoles mediante la combinación de hidrodecloración catalítica y Fenton heterogéneo

A largo de la presente Tesis se ha estudiado la eliminación de clorofenoles mediante oxidación avanzada e hidrodecloración catalítica. El estudio en profundidad de ambos tratamientos ha permitido demostrar que, aunque ambas alternativas constituyen técnicas efectivas en la eliminación de los contaminantes clorados, presentan ciertas limitaciones en su aplicación.

La hidrodecloración catalítica es una técnica sencilla y segura para el tratamiento de compuestos clorofenólicos. Su principal ventaja radica en que permite disminuir significativamente la toxicidad del efluente. No obstante, la reducción de la ecotoxicidad se relaciona con el grado de hidrogenación alcanzado durante el proceso, resultando menos tóxicos aquellos efluentes que contienen productos de reacción altamente hidrogenados. En base a esta consideración, la hidrodecloración debería llevarse a cabo empleando elevados tiempos de residencia o en presencia de altas concentraciones de catalizador. Este hecho encarece sustancialmente el proceso, ya que los catalizadores empleados

habitualmente en hidrodecloración catalítica están basados en metales preciosos. Por otra parte, es una técnica que no permite la reducción de la carga orgánica del efluente tratado, parámetro fundamental que ha de considerarse al realizar un vertido.

Por su parte, la oxidación avanzada reduce la carga orgánica del efluente, permitiendo alcanzar los requisitos de la legislación para la autorización de su vertido. Sin embargo, la oxidación de clorofenoles puede dar lugar a compuestos más tóxicos y peligrosos que los de partida si no se utilizan condiciones de operación suficientemente severas. Las reacciones de acoplamiento que dan lugar a compuestos de elevada toxicidad son aquellas que se producen entre los radicales orgánicos formados durante la oxidación. Aunque dichos compuestos pueden ser totalmente oxidados cuando se emplean altas concentraciones de H_2O_2 , la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de clorofenoles puede resultar contraproducente si no se lleva a cabo en las condiciones de operación adecuadas.

Teniendo en cuenta las anteriores premisas, una tercera alternativa para el tratamiento de clorofenoles la constituye la combinación de las técnicas de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada. De este modo, detener el proceso de hidrodecloración catalítica en una etapa intermedia conduciría a la producción de aromáticos no clorados, compuestos tóxicos, aunque menos que los de partida. Un tratamiento posterior por un proceso de oxidación avanzada completaría el proceso de depuración sin encarecerlo excesivamente. Dadas las características del proceso de hidrodecloración, en el que se produce HCl , y por consiguiente, se reduce el pH del medio, las condiciones finales del mismo son las deseables para el posterior empleo del Fenton, pH 3. Por otro lado, dado que el empleo de catalizadores sólidos en el proceso de oxidación evita la etapa posterior de tratamiento de los lodos de hierro, se consideró oportuno plantear la combinación de la hidrodecloración catalítica con la oxidación Fenton en fase heterogénea. El proceso puede esquematizarse de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 6.1.

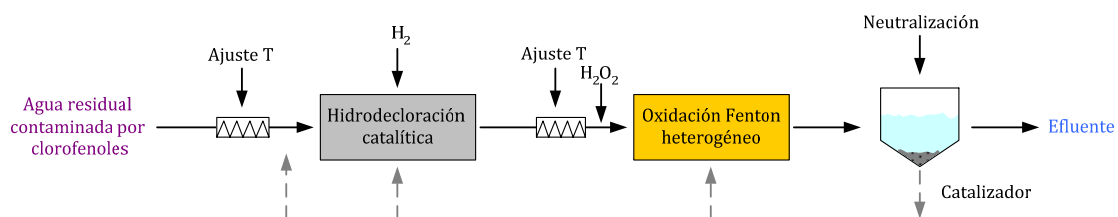


Figura 6.1. Diagrama de proceso del tratamiento de clorofenoles mediante el acoplamiento de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada (Fenton heterogéneo).

Como se puso de manifiesto en la Introducción de esta Memoria, el acoplamiento de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada para el tratamiento de compuestos clorofenólicos apenas ha sido estudiado. Recientemente, *Yalfani et al., (2011)* propusieron la combinación de estos dos procesos para el tratamiento de 2,4-diclorofenol y pentaclorofenol, justificando dicha combinación en la necesidad de degradar el fenol, producto mayoritario en la hidrodecloración de clorofenoles, y que presenta toxicidad. En este trabajo se utilizó ácido fórmico como fuente de hidrógeno, tanto para la hidrodecloración de clorofenoles como para la producción de H_2O_2 . Aunque para la formación de ésta, también fue necesario el aporte de O_2 . El empleo de ácido fórmico en el proceso de hidrodecloración catalítica implica un mayor coste que el uso de H_2 (50 vs. 35 €·kmol⁻¹) (*Kopinke et al., 2004*) y, además, da lugar a una cierta reducción en la actividad del catalizador ya que compite por los centros activos del metal noble (*Kopinke et al., 2004*).

El estudio de la asociación de la hidrodecloración catalítica y la oxidación Fenton en fase heterogénea para el tratamiento de clorofenoles requiere conocer la susceptibilidad de los productos de hidrodecloración a ser oxidados en la etapa posterior. Si bien es cierto que el fenol es un compuesto fácilmente oxidable, y que durante el proceso los compuestos aromáticos presentes en el medio son capaces de regenerar el catalizador, existen otras moléculas orgánicas, como el ácido oxálico o acético, que resultan difícilmente oxidables o casi refractarias al proceso Fenton. Por tanto, se consideró interesante estudiar en primer lugar la viabilidad de aplicar el proceso Fenton utilizando un catalizador de hierro soportado para la oxidación de los productos típicamente obtenidos en el proceso de hidrodecloración catalítica de clorofenoles.

6.1. OXIDACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

En el Capítulo 5 se puso de manifiesto que la distribución de productos en la hidrodecloración de 4-CP varía en función del catalizador utilizado. De este modo, los principales productos obtenidos con los catalizadores de paladio fueron fenol y ciclohexanona, mientras que con los catalizadores de rodio se obtuvo ciclohexanona y, en mayor proporción, ciclohexanol. De acuerdo con estos resultados, los diferentes productos de hidrodecloración se utilizaron como compuestos de partida en el proceso Fenton heterogéneo.

En primer lugar, se llevó a cabo la oxidación independiente de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol en presencia de un catalizador de hierro soportado. De acuerdo con los resultados recogidos en el Capítulo 4 de esta Memoria, todas las reacciones se realizaron empleando el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que éste ha mostrado ser activo en la oxidación y sus propiedades magnéticas permitirían su fácil recuperación del medio de reacción. Las condiciones de operación empleadas se resumen en la Tabla 6.1. Como se puede observar, la dosis inicial de H_2O_2 se fijó en todos los casos en el 20% de la estequiométrica, ya que la alternativa de combinar los procesos de hidrodecloración y oxidación avanzada sólo resultaría viable si se consigue un ahorro en el coste del proceso global respecto a la oxidación llevada a cabo en condiciones severas (elevada concentración de oxidante).

Tabla 6.1. Condiciones de operación empleadas en la oxidación independiente de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol mediante Fenton heterogéneo con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH_0	T (°C)
Fenol	500	500	2,0	3,0	50
Ciclohexanona		550			
Ciclohexanol		575			

Como se puede observar en la Figura 6.2, donde se muestra la evolución de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol durante la oxidación, el grado de hidrogenación del compuesto de partida influyó de manera determinante en su susceptibilidad a la oxidación. De este modo, el fenol pudo ser fácilmente oxidado, obteniéndose la completa descomposición del H_2O_2 a los 120 minutos de reacción, y alcanzándose una mineralización del COT cercana al 15%, lo que resulta destacable teniendo en cuenta que se empleó un 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Por su parte, la ciclohexanona resultó poco susceptible a la oxidación, apreciándose una disminución poco significativa de la concentración de H_2O_2 y COT. Este resultado parece relacionado con el hecho de que la ciclohexanona presenta un mayor grado de hidrogenación que el fenol, lo que parece dificultar la formación de radicales aromáticos. La escasa presencia de estas especies ralentiza enormemente el proceso de oxidación pues, como se evidenció en los Capítulos 3 y 4, y en coherencia con anteriores trabajos de la bibliografía (Chen y Pignatello, 1997; Pignatello *et al.*, 2006), los radicales aromáticos juegan un papel fundamental en el proceso Fenton regenerando la especie Fe (II) causante de la formación de radicales $\cdot OH$ (Ecuación [1.15]). Esta hipótesis permite explicar la escasa conversión obtenida en la oxidación de ciclohexanol en las condiciones de operación utilizadas. Al tratarse del compuesto más hidrogenado, la formación de radicales orgánicos resulta aún menos favorecida que durante la oxidación de la ciclohexanona y, por tanto, la regeneración de Fe (II) y la formación de radicales $\cdot OH$ se encuentran aún más desfavorecidas, no observándose conversión apreciable de H_2O_2 y COT.

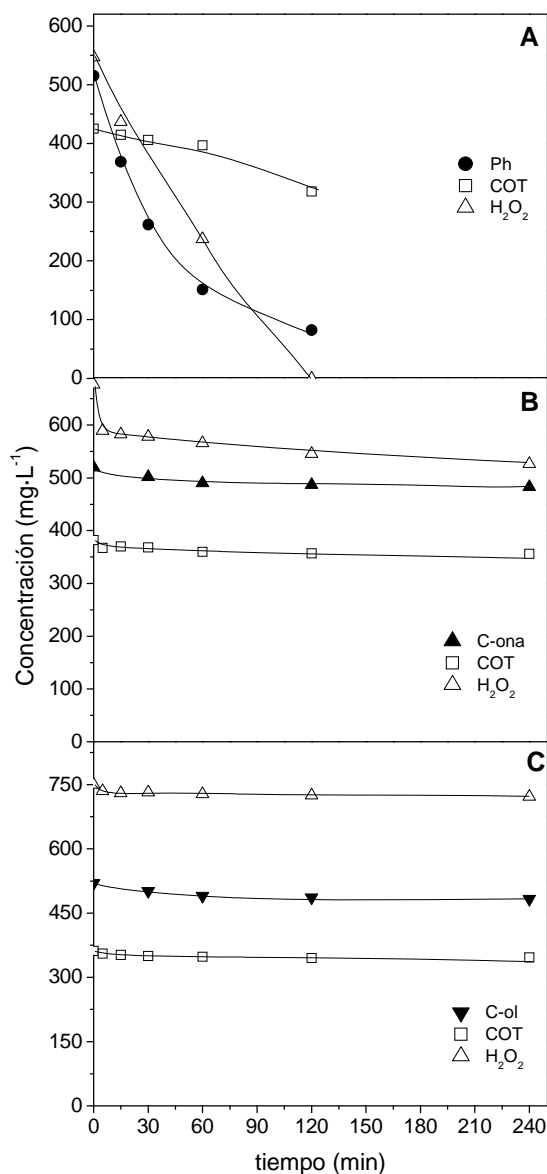


Figura 6.2. Evolución de la concentración de los posibles productos de hidrodecloración de 4-CP, COT y H₂O₂ durante su oxidación mediante Fenton heterogéneo con el catalizador Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ (A: fenol; B: ciclohexanona y C: ciclohexanol).

Los resultados obtenidos en la oxidación de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol pusieron de manifiesto que la oxidación independiente de estos dos últimos se encuentra muy poco favorecida en las condiciones de operación utilizadas en este estudio. Dado que el producto final de la hidrodecloración de clorofenoles con catalizadores de rodio es el ciclohexanol, la oxidación de dichos efluentes no resultaría viable empleando una baja dosis de H₂O₂. Además, teniendo en cuenta que el ciclohexanol es el producto menos tóxico dentro de los típicamente obtenidos en hidrodecloración de clorofenoles, los efluentes que

contengan únicamente este compuesto podrían ser alimentados a un proceso biológico convencional o, en el caso de que la carga orgánica no fuera muy elevada ($DQO: <1.750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), se podría realizar directamente el vertido de dicho efluente de acuerdo a la Ley 10/93 de la Comunidad de Madrid. Por tanto, se descartó el empleo de rodio y se seleccionó el paladio como fase activa de los catalizadores de hidrodecloración cuando este proceso pretende acoplarse a un tratamiento posterior mediante Fenton heterogéneo.

De este modo, se decidió centrar el estudio en la oxidación de mezclas de fenol y ciclohexanona, ya que estos efluentes serían los típicos del proceso de hidrodecloración en presencia de catalizadores de paladio. En este sentido, se estudió la oxidación de mezclas con un contenido del 10% en ciclohexanona y 90% en fenol, y viceversa, lo que correspondería a dos posibles efluentes generados en la hidrodecloración de 4-CP dependiendo del tiempo de residencia en el reactor. Las condiciones de operación empleadas para realizar este estudio se resumen en la Tabla 6.2. Con el objetivo de mantener un ahorro sustancial del oxidante se emplearon dosis iniciales de H_2O_2 correspondientes al 20% de la cantidad estequiométrica respecto a la mezcla.

Tabla 6.2. Condiciones de operación empleadas en la oxidación de mezclas de fenol y ciclohexanona mediante Fenton heterogéneo con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 20% estequiométrica)

Fenol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ciclohexanona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH ₀	T (°C)
50	450	550	2,0	3,0	50
450	50	505			

Los resultados obtenidos en la oxidación de las diferentes mezclas de fenol y ciclohexanona con una dosis de H_2O_2 del 20% de la cantidad estequiométrica se muestran en la Figura 6.3.

La oxidación de la mezcla constituida por un 90% de ciclohexanona y un 10% de fenol dio lugar a bajas conversiones de los compuestos de partida (<20%). Asimismo, resultaron poco significativos los grados de descomposición de H_2O_2 y mineralización del COT. Por el contrario, cuando la mezcla de partida fue la constituida por un 90% de fenol y un 10% de ciclohexanona, la oxidación permitió

alcanzar elevadas conversiones de ambos compuestos ($X_{Ph}=85\%$; $X_{C-ona}=50\%$). En este caso, se produjo la total descomposición del H_2O_2 , reduciéndose de manera moderada el COT. En base a estos resultados, resulta razonable concluir que los efluentes obtenidos en la etapa de hidrodechloración catalítica con catalizadores de Pd deben contener una proporción importante de fenol para lograr una elevada conversión de los compuestos de partida durante la oxidación mediante Fenton heterogéneo en condiciones subestequiométricas. El empleo de mezclas pobres en aromáticos requiere aumentar la dosis de catalizador o el tiempo espacial, lo que finalmente redunda en un encarecimiento del proceso.

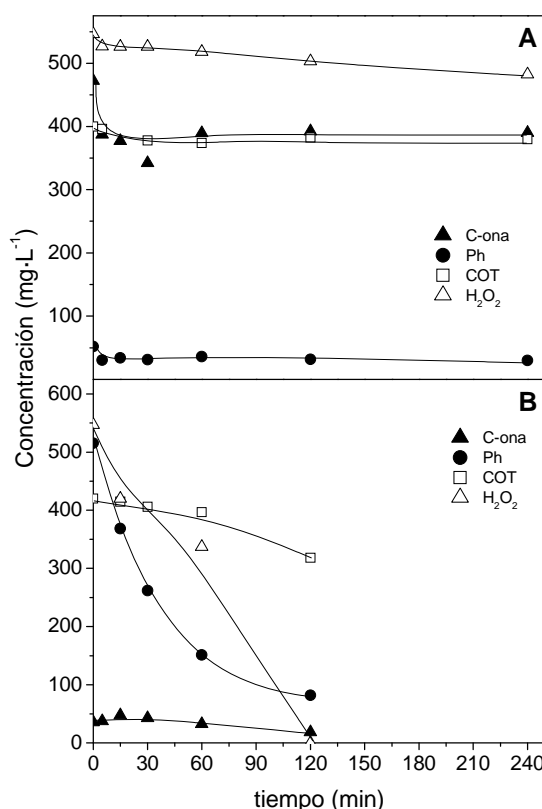


Figura 6.3. Evolución de la concentración de fenol, ciclohexanona, COT y H_2O_2 durante la oxidación mediante Fenton heterogéneo con el catalizador $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ de diferentes mezclas (A: 90% de ciclohexanona y 10% de fenol; B: 90% de fenol y 10% de ciclohexanona).

El empleo de una dosis de H_2O_2 del 20% de la estequiométrica limitó en gran medida el grado de mineralización alcanzado en la oxidación de mezclas compuestas por fenol y ciclohexanona incluso cuando la composición de fenol en las mismas fue elevada. Por ello, y con el objetivo de analizar el efecto de la

composición de la mezcla en el grado de mineralización alcanzado, se llevaron a cabo diversos ensayos empleando una dosis de H_2O_2 del 50% respecto a la cantidad estequiométrica. Las condiciones de operación utilizadas se recogen en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Condiciones de operación empleadas en la oxidación de mezclas de fenol y ciclohexanona mediante Fenton heterogéneo con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 50% estequiométrica).

Fenol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ciclohexanona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH ₀	T (°C)
125	375	1.350	2,0	3,0	50
250	250	1.320			
375	125	1.280			

Como se puede apreciar en la Figura 6.4, la mezcla inicial ha de contener al menos un 50% de fenol para lograr la total eliminación de ambos compuestos en 240 minutos de reacción, junto con una descomposición significativa del H_2O_2 y un grado de mineralización elevado. De este modo, la oxidación de la mezcla que contuvo un 25% de fenol no permitió descomponer el H_2O_2 de forma significativa, obteniéndose una conversión inferior al 20% tras cuatro horas de reacción. Los radicales $\cdot\text{OH}$ generados en dicha reacción permitieron reducir la concentración de fenol en un 75%, mientras que la conversión de ciclohexanona no superó el 40% y la mineralización del efluente fue inferior al 15%. Por el contrario, la oxidación de la mezcla que contuvo un 75% de fenol permitió alcanzar una descomposición del H_2O_2 superior al 95%, lográndose eliminar completamente fenol y ciclohexanona y obteniéndose un grado de mineralización aproximado del 50% en cuatro horas de reacción.

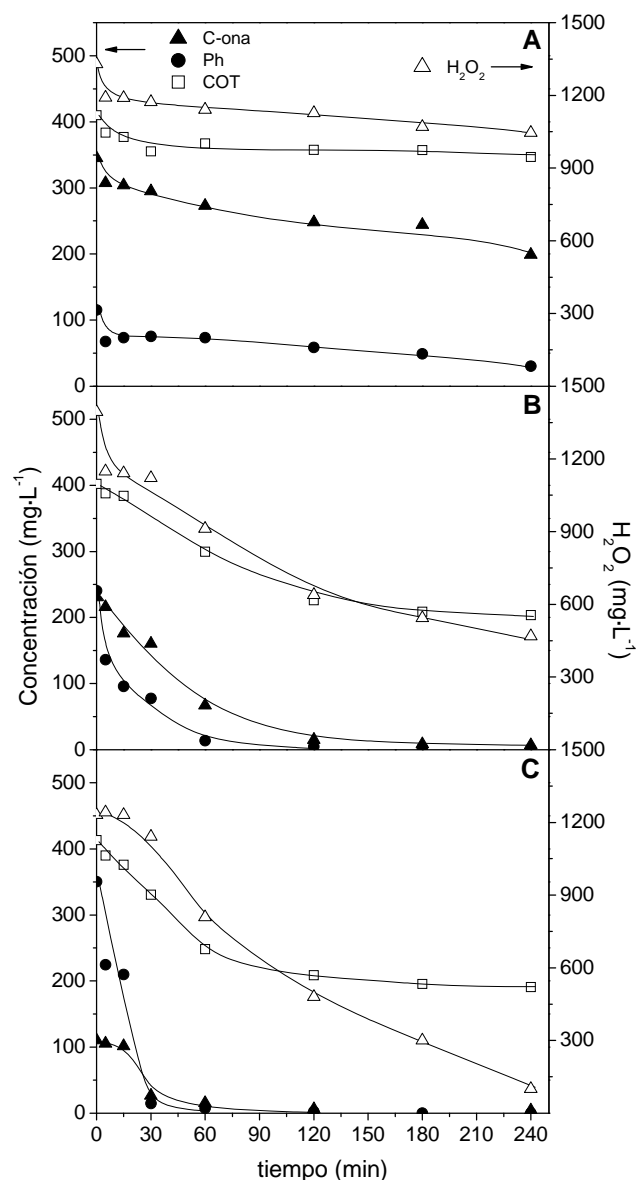


Figura 6.4. Evolución de COT, H₂O₂, fenol y ciclohexanona en la oxidación mediante Fenton heterogéneo de disoluciones que contuvieron ambos compuestos (A: 75% de ciclohexanona y 25% de fenol; B: 50% de ciclohexanona y 50% de fenol; C: 25% de ciclohexanona y 75% de fenol).

Los resultados obtenidos en la oxidación de efluentes sintéticos de hidrodechloración catalítica demuestran que los compuestos muy hidrogenados resultan difícilmente oxidables mediante el proceso Fenton. Sin embargo, la presencia de una concentración elevada de fenol permite, no sólo su propia eliminación, sino que promueve la transformación de los compuestos difícilmente oxidables. Este fenómeno se puede explicar en base a la facilidad del fenol para generar radicales orgánicos durante el proceso de oxidación con reactivo Fenton.

Por tanto, para la combinación de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes contaminados con clorofenoles ha de tenerse en cuenta que en la etapa de hidrodecloración no se requiere alcanzar una hidrogenación elevada de los compuestos tratados, sino lograr su completa decloración.

6.2. COMBINACIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA-OXIDACIÓN FENTON

El acoplamiento de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada puede llevarse a cabo de distintas formas, sin embargo, se consideró interesante evaluar la eficacia del proceso global cuando se combinan secuencialmente las etapas de hidrodecloración y oxidación utilizando el mismo catalizador bimetalico de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃. De acuerdo a los resultados mostrados a lo largo de esta Memoria, se seleccionó el catalizador de Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C y reducido a 350 °C, ya que este sólido ha mostrado una elevada actividad tanto en el proceso de hidrodecloración como en la oxidación de clorofenoles. Asimismo, presenta propiedades magnéticas que facilitan su separación del medio después de ser usado en reacción. Las condiciones de operación se describen en detalle en el Capítulo 2 (Sección 2.1.3).

Con el objetivo de analizar el efecto que ejerce el contenido en cloro de la molécula de partida, el proceso combinado se aplicó al tratamiento de un monoclórofenol (4-CP), un diclorófenol (2,4-DCP) y un triclorófenol (2,4,6-TCP). Las condiciones de reacción empleadas se resumen en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Condiciones de operación empleadas en la combinación secuencial de hidrodecloración catalítica y oxidación Fenton con el catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ para el tratamiento de clorofenoles.

Clorófenol	[Pd-Fe/ γ -Al ₂ O ₃] (g·L ⁻¹)	Hidrodecloración		Oxidación Fenton	
		C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)
4-CP	2,0	200	30	330	50
2,4-DCP		200		250	
2,4,6-TCP		100		105	

Como se puede observar en la Figura 6.5 (Etapa 1), el 4-CP fue completamente eliminado en los primeros 5 minutos del proceso de hidrodecloración dando lugar a fenol y ciclohexanona como únicos productos orgánicos. La etapa de hidrodecloración se continuó hasta las 8 horas con el objetivo de obtener efluentes que contuvieran una cantidad importante de ciclohexanona ya que la aplicación posterior del proceso Fenton al tratamiento de este tipo de efluentes ha sido poco estudiada en la bibliografía. Por el contrario, numerosos trabajos se centran en el tratamiento de efluentes contaminados con fenol mediante Fenton heterogéneo (Zazo *et al.*, 2006; Bautista *et al.*, 2011), por lo que su estudio resultaría menos novedoso.

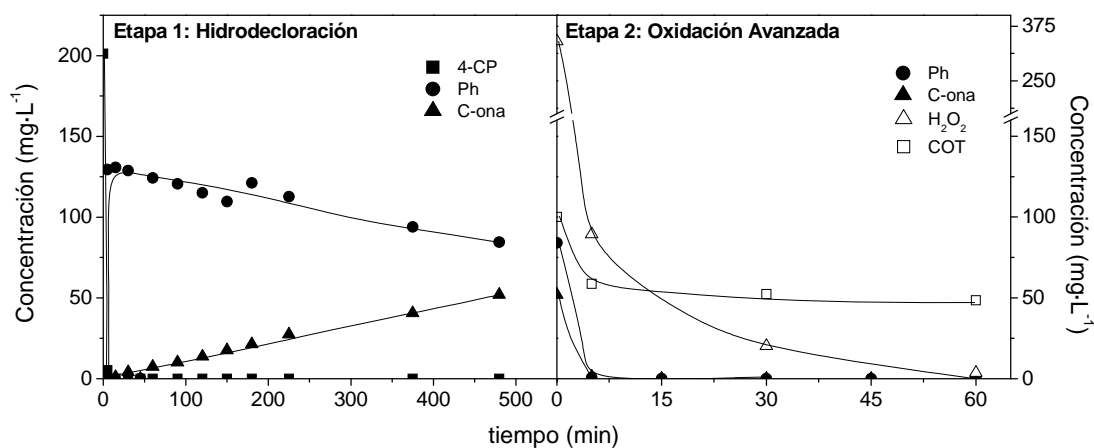


Figura 6.5. Combinación de HDC y oxidación Fenton para el tratamiento de 4-CP en presencia del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C y reducido a 350 °C.

Como se muestra en la Figura 6.5 (Etapa 2), la etapa de oxidación permitió eliminar completamente el fenol y la ciclohexanona presentes en el medio en menos de 5 minutos de reacción. Tras 60 minutos, la mineralización de la materia orgánica alcanzó valores cercanos al 50%, lo que indica un excelente aprovechamiento del H₂O₂ que fue alimentada en una concentración correspondiente al 50% de la cantidad estequiométrica.

Los productos obtenidos en el proceso de oxidación de los efluentes de hidrodecloración catalítica de 4-CP se recogen en la Figura 6.6. El único intermedio aromático fue el catecol, formado a partir de la hidroxilación del fenol en la posición *orto*- del anillo aromático. Este compuesto sólo se detectó en trazas al comienzo de la reacción y su formación ha sido evidenciada por otros autores

durante la oxidación avanzada de fenol, donde constituye el principal intermedio aromático (Zazo *et al.*, 2006; Bautista *et al.*, 2010). De acuerdo con la bibliografía, el producto aromático obtenido a partir de la oxidación de la ciclohexanona es la *o*-benzoquinona, pero en las condiciones de operación utilizadas en este trabajo no se detectó en el medio de reacción. Los principales productos obtenidos fueron ácidos orgánicos de cadena corta, siendo el malónico y el oxálico los obtenidos en mayor concentración. Sin embargo, mientras la concentración de ácido oxálico aumentó de manera continua con el tiempo de operación, el ácido malónico mostró un máximo en torno a los 30 minutos, pudiendo ser oxidado con el avance de la reacción. Estos resultados evidencian de nuevo el carácter refractario del ácido oxálico en las condiciones de oxidación utilizadas en este trabajo.

A partir de los productos de reacción, se determinó el balance de carbono para cada etapa del proceso. De este modo, el cumplimiento del balance superó el 95% en la etapa de hidrodecloración, mientras que el carbono orgánico calculado a partir de los productos de oxidación identificados representa un 70% del COT medido en el efluente durante la etapa de oxidación. Como se ha comentado previamente a lo largo de esta Memoria, el carbono no identificado en el proceso de oxidación puede atribuirse a la formación de productos de condensación. De igual manera, se evaluó el balance de cloro al final de las dos etapas. Tras la reacción de hidrodecloración se cuantificó la concentración de iones cloruro en el medio obteniéndose un cumplimiento del balance de cloro superior al 95%. La concentración de iones cloruro al final de la etapa de hidrodecloración se mantuvo constante a lo largo de todo el proceso de oxidación, lo que indica que todo el cloro procedente de la molécula de 4-CP se encuentra presente en el medio como Cl⁻. Este hecho es importante ya que permite descartar la formación de compuestos de condensación de naturaleza clorada durante la etapa de oxidación.

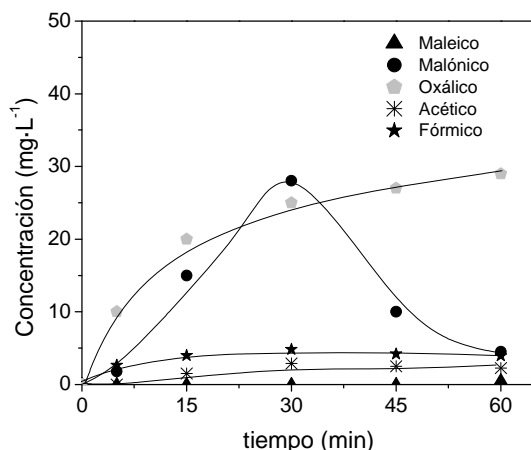


Figura 6.6. Evolución de los productos de reacción obtenidos durante la etapa de oxidación de los efluentes procedentes de la hidrodechloración catalítica de 4-CP en presencia del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C y reducido a 350 °C.

Los resultados obtenidos al final del tratamiento del diclorofenol (2,4-DCP) y del triclorofenol (2,4,6-TCP) (Figuras 6.7 y 6.8, respectivamente) resultaron muy similares a los mostrados para el 4-CP. La tendencia observada al tratar ambos policlorofenoles no difiere de la seguida por el monoclorofenol, tanto para el proceso de hidrodechloración como para el de oxidación. Esto se debe a que el catalizador mostró una elevada capacidad para hidrodechlorar el clorofenol de partida, eliminándolo completamente al inicio de la reacción. No obstante, en los primeros minutos de la reacción de hidrodechloración de 2,4-DCP y 2,4,6-TCP se formaron intermedios clorados en bajas concentraciones ($\approx 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). En el caso del 2,4-DCP se formaron 2-CP y 4-CP, producidos mediante la hidrogenación del anillo en las posiciones *para*- y *orto*-, respectivamente. La hidrodechloración del 2,4,6-TCP condujo a la formación de 2,4-DCP y 2-CP. Los intermedios clorados fueron totalmente eliminados a los 15 minutos de reacción. De este modo, el efluente obtenido en la etapa de hidrodechloración fue muy similar al alcanzado al hidrodechlorar el monoclorofenol, con lo que la etapa de oxidación avanzada permitió alcanzar resultados muy similares para todos los compuestos estudiados.

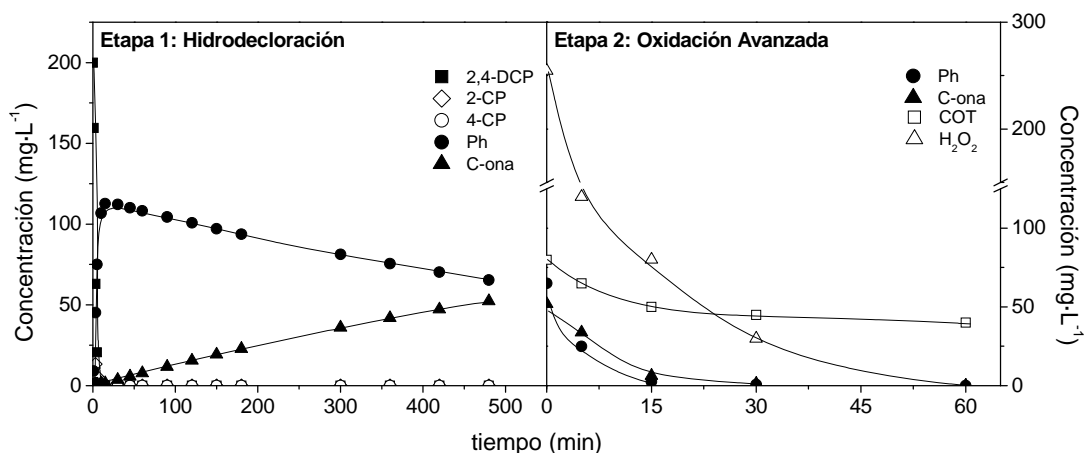


Figura 6.7. Combinación de HDC y oxidación Fenton para el tratamiento de 2,4-DCP en presencia del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃.

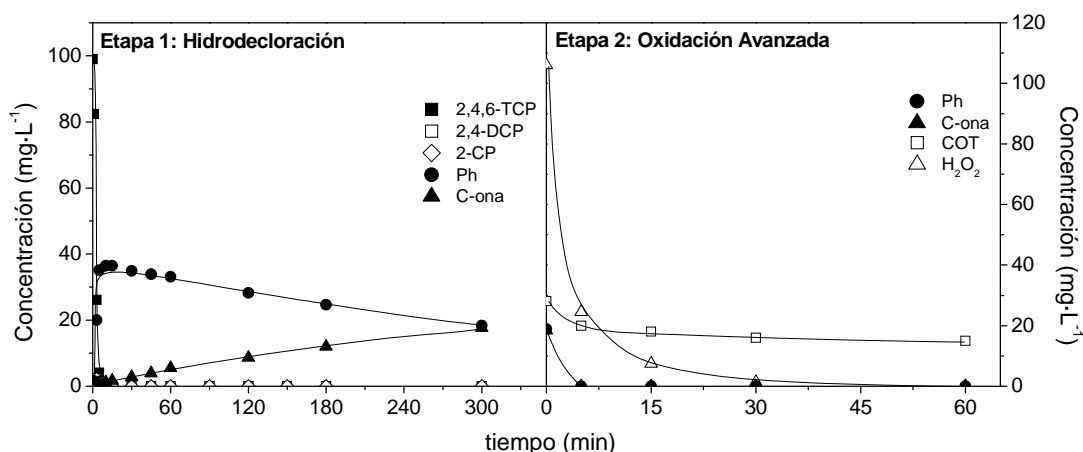


Figura 6.8. Combinación de HDC y oxidación Fenton para el tratamiento de 2,4,6-TCP en presencia del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃.

Los catalizadores fueron analizados al término del proceso combinado mediante ICP, TXRF, Análisis Químico Elemental y adsorción-desorción de N₂ (Tabla 6.5). De acuerdo a la caracterización realizada, no se apreciaron signos de lixiviación de paladio, aunque el hierro sufrió una lixiviación inferior al 10% al término de las reacciones. Estos resultados permiten afirmar que el catalizador muestra una estabilidad aceptable en el proceso. Por otro lado, el aumento de carbono e hidrógeno en el catalizador usado ponen de manifiesto la adsorción de compuestos orgánicos sobre el sólido, lo que resulta coherente con lo observado en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo (Capítulo 4 de esta Memoria). Sin embargo, la ausencia de cloro adsorbido en el catalizador al final del proceso combinado permite descartar la formación de compuestos de

condensación de naturaleza clorada en este caso. Por su parte, la ligera disminución en el área BET del catalizador usado se atribuye directamente a los depósitos carbonosos adheridos al mismo. En lo que se refiere a sus propiedades magnéticas, éstas no se vieron modificadas después de usar el catalizador en el proceso combinado de hidrodecloración-oxidación (Figura 6.9).

Tabla 6.5. Caracterización del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ fresco y después de ser utilizado en el proceso combinado de hidrodecloración-oxidación Fenton de 4-CP.

Catalizador	Pd	Fe	C (%)	H	Cl	Área BET (m ² ·g ⁻¹)
Fresco	0,83	4,15	0,05	0,55	0,00	128
Usado	0,83	3,78	2,80	0,87	0,00	126

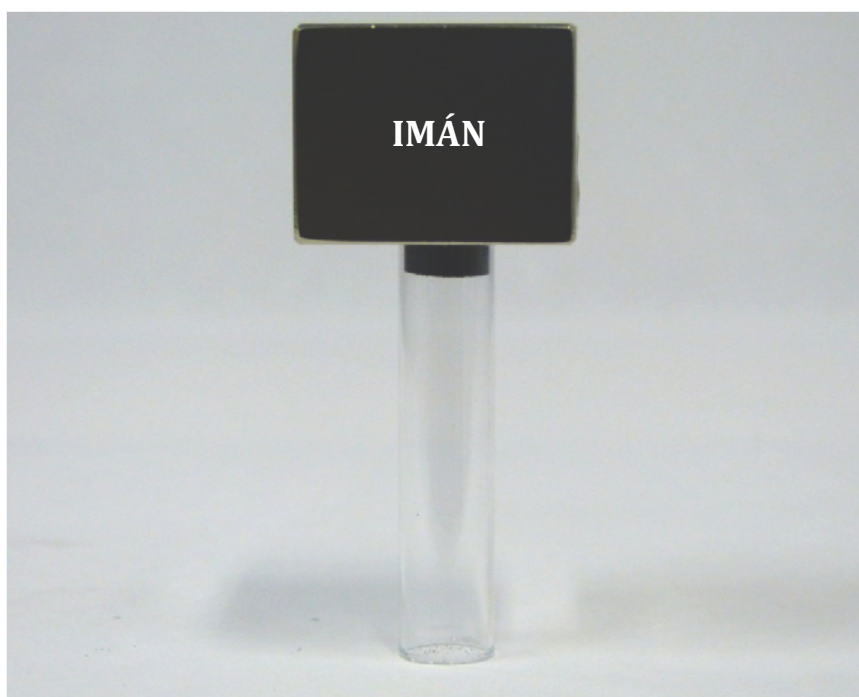


Figura 6.9. Propiedades magnéticas mostradas por el catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ después de ser utilizado en el proceso combinado de hidrodecloración catalítica-oxidación avanzada de 4-CP.

6.2.1. ESTUDIO DE LA ECOTOXICIDAD DE LOS EFLUENTES

Los efluentes procedentes de las etapas de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada correspondientes a los tres clorofenoles estudiados fueron

analizados mediante el test de ecotoxicidad Microtox. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.6.

Los valores de ecotoxicidad obtenidos al término del proceso de hidrodecoloración para los tres clorofenoles fueron significativamente inferiores a los del propio clorofenol, lo cual resulta de especial relevancia en el caso del 4-CP, clorofenol más tóxico entre los tres evaluados. A pesar de la drástica disminución en la ecotoxicidad de los efluentes lograda mediante el proceso de hidrodecoloración catalítica, el vertido directo de dichos efluentes no estaría permitido ya que, a pesar de cumplir el requisito de la ecotoxicidad (<25 U.T.), no cumpliría la restricción de contener una cantidad de fenol inferior a $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por su parte, los efluentes finales procedentes de la etapa de oxidación presentaron niveles de toxicidad despreciables, con lo que el vertido de los mismos estaría autorizado por la [Ley 10/93](#) de la Comunidad de Madrid, ya que el efluente no contiene clorofenoles ni fenol, su carga orgánica es inferior a $1.750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y su toxicidad no supera las 25 U.T. permitidas.

Tabla 6.6. Valores de ecotoxicidad (U.T.) de los efluentes del proceso de hidrodecoloración catalítica y de la combinación hidrodecoloración catalítica-oxidación avanzada de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP.

Clorofenol	Efluente	U.T.
4-CP	$200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-CP	105,3
	Efluente hidrodecoloración catalítica	7,8
	Efluente oxidación Fenton	0,0
2,4-DCP	$200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4-DCP	40,8
	Efluente hidrodecoloración catalítica	7,1
	Efluente oxidación Fenton	0,0
2,4,6-TCP	$100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4,6-TCP	7,9
	Efluente hidrodecoloración catalítica	3,7
	Efluente oxidación Fenton	0,1

6.2.2. ALTERNATIVAS PARA LA IMPLANTACIÓN DEL PROCESO COMBINADO HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA–OXIDACIÓN FENTON

La aplicación del proceso combinado de hidrodecloración catalítica–oxidación Fenton para el tratamiento de clorofenoles requiere analizar la estabilidad del catalizador o catalizadores utilizados en ambas etapas.

En este trabajo se plantearon dos alternativas para implantar el tratamiento combinado. Por un lado, se estudió la estabilidad del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ calcinado a 400 °C y reducido a 350 °C en varios ciclos sucesivos de hidrodecloración-oxidación, de manera que el mismo catalizador fue sometido primero al proceso de hidrodecloración y después al de oxidación en 4 ciclos completos llevados a cabo en el mismo reactor (Figura 2.4). La Tabla 6.7 resume las condiciones de operación utilizadas.

Tabla 6.7. Condiciones de operación empleadas en la combinación secuencial de hidrodecloración catalítica y oxidación Fenton en fase heterogénea para el tratamiento de 2,4-DCP con el catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ en cuatro ciclos sucesivos.

Clorofenol	[Pd-Fe/ γ -Al ₂ O ₃] (g·L ⁻¹)	Hidrodecloración		Oxidación Fenton	
		C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)
2,4-DCP	2,0	200	30	250	50

En segundo lugar, se evaluó la posibilidad de realizar el proceso en continuo utilizando dos catalizadores diferentes en función de la etapa. De este modo, se dispuso de un primer reactor de hidrodecloración catalítica al que se alimentó de manera continua una disolución de 2,4-DCP y una corriente de hidrógeno en presencia de un catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃. El efluente procedente de esta primera etapa se introdujo al segundo tanque donde la oxidación se llevó a cabo en presencia del catalizador Fe₃O₄/ γ -Al₂O₃ con la adición continua de una corriente de H₂O₂ para alcanzar en el medio de reacción el 50% de la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización del fenol. Aunque el procedimiento experimental utilizado se describe en detalle en el Capítulo 2 de esta Memoria (Figura 2.5), las condiciones de operación se recogen en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Condiciones de operación empleadas en la combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación Fenton en fase heterogénea para el tratamiento de 2,4-DCP en serie operando en continuo y empleando catalizadores específicos para cada etapa.

Clorofenol	Hidrodecloración			Oxidación Fenton		
	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (g·L ⁻¹)	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)	Fe ₃ O ₄ / γ -Al ₂ O ₃ (g·L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)
2,4-DCP	1,0	200	30	1,0	250	50

6.2.2.1. Comportamiento del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ magnético en ciclos sucesivos de hidrodecloración-oxidación Fenton

Los resultados obtenidos en este estudio se recogen en la Figura 6.10. Como se puede observar la eficacia en la etapa de hidrodecloración catalítica de 2,4-DCP disminuyó significativamente del primer al segundo ciclo, manteniéndose la actividad del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ prácticamente constante en los ciclos sucesivos. Por su parte, en la etapa de oxidación se observó una pérdida progresiva en la efectividad del proceso, ya que aunque en todos los casos se alcanzaron grados de mineralización cercanos al 50%, la descomposición del H₂O₂ fue cada vez más lenta en los ciclos sucesivos. La pérdida en la velocidad de descomposición del H₂O₂ puede explicarse por la lixiviación progresiva de hierro que tiene lugar en el catalizador durante la etapa de hidrodecloración. Esta lixiviación resulta especialmente acusada en el primer ciclo por lo que la presencia de hierro en disolución favorece la rápida descomposición del H₂O₂. Como se puede observar en el último ciclo, la velocidad de descomposición del H₂O₂ se redujo de un modo sustancial por la escasa presencia de hierro en disolución. A pesar de los cambios sufridos por el catalizador en el proceso, cabe destacar que en los cuatro ciclos se alcanzó la completa descomposición del H₂O₂ en los 60 minutos de reacción.

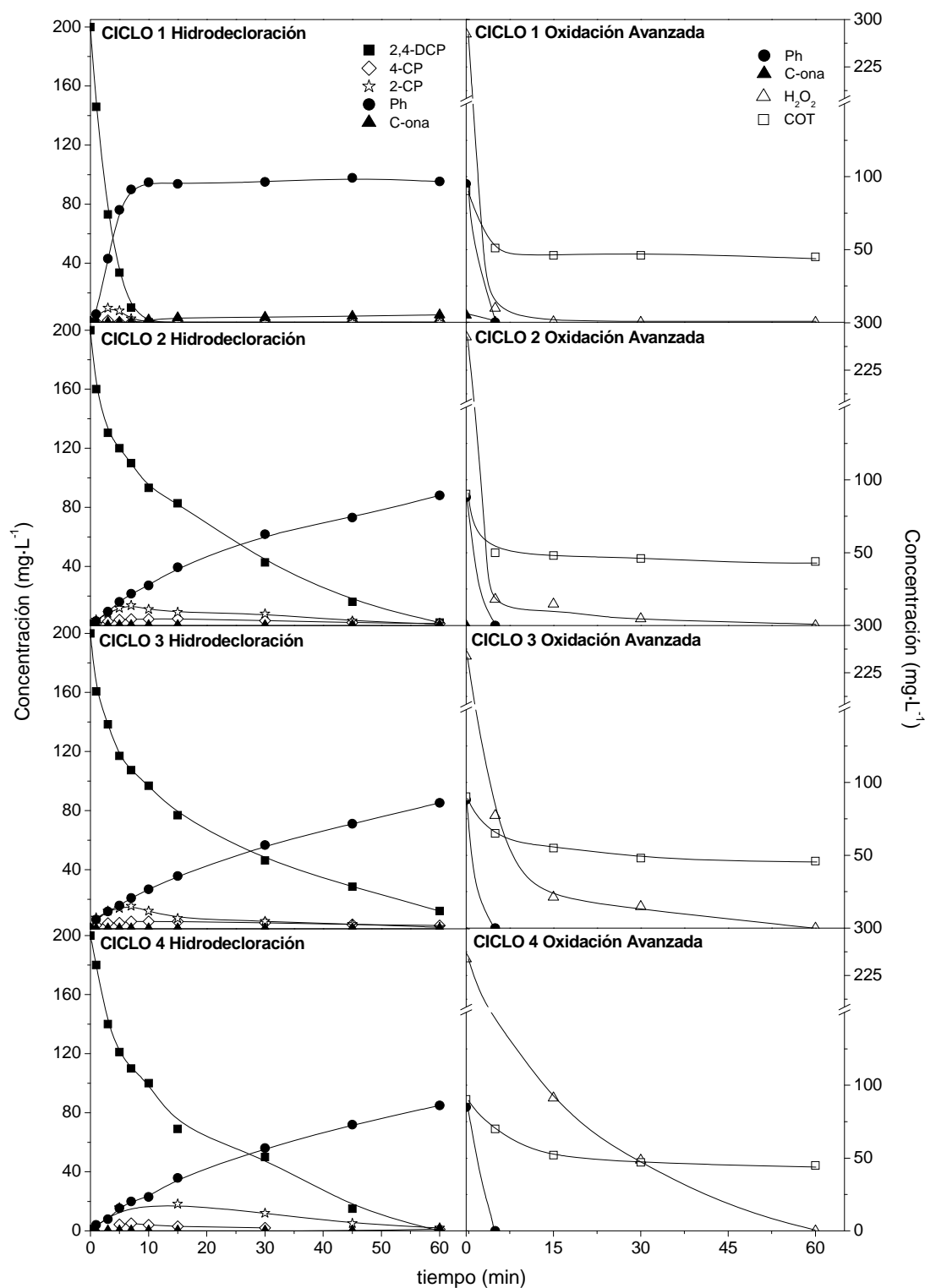


Figura 6.10. Ciclos sucesivos de HDC y oxidación Fenton para el tratamiento de 2,4-DCP en presencia del catalizador Pd-Fe/ γ - Al_2O_3 .

La Tabla 6.9 presenta un resumen de los resultados obtenidos al final de cada etapa en los cuatro ciclos realizados. Como se puede observar, se obtuvieron

conversiones del compuesto de partida, COT y oxidante muy similares a partir del segundo ciclo de operación.

Tabla 6.9. Resultados obtenidos en la oxidación de 2,4-DCP en cuatro ciclos de uso consecutivos del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ al cabo de 2 horas de reacción (1 h de hidrodecloración + 1 h de oxidación Fenton heterogéneo).

Experimento	X _{2,4-DCP} (%)	X _{COT} (%)	X _{H2O2} (%)
1^{er} ciclo	100	55,4	100
2^o ciclo	98,9	52,2	100
3^{er} ciclo	95,5	49,5	100
4^o ciclo	97,5	48,3	100

Los resultados de caracterización del catalizador fresco y tras ser usado en los cuatro ciclos consecutivos se recogen en la Tabla 6.10. Estos análisis permiten confirmar que la disminución en la actividad catalítica observada para ambas etapas del proceso se encuentra relacionada con la lixiviación de hierro del catalizador durante la etapa de hidrodecloración y con la formación de compuestos orgánicos de condensación durante la oxidación. Estas especies condensadas, que se depositaron en la superficie del catalizador, podrían bloquear parcialmente los centros activos de Pd, reduciendo la actividad del catalizador en ciclos sucesivos.

Tabla 6.10. Caracterización del catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ fresco y tras cuatro ciclos de uso sucesivos en el proceso hidrodecloración catalítica-oxidación avanzada.

Catalizador	Pd	Fe	C (%)	H	Cl	Área BET (m ² ·g ⁻¹)
Fresco	0,83	4,15	0,05	0,55	0,00	128
Cuarto ciclo	0,81	2,8	2,85	0,89	0,02	123

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que el empleo de un mismo catalizador en ciclos sucesivos de hidrodecloración-oxidación da lugar a una pérdida de actividad en el mismo especialmente significativa en el primer ciclo. Puesto que la lixiviación de Fe se produce esencialmente en la etapa de hidrodecloración y el bloqueo de los centros activos de Pd parece ocurrir durante la etapa de oxidación, resulta evidente que la combinación de ambos tratamientos se vería beneficiada con el empleo de catalizadores independientes para cada una de las etapas. De este modo, el empleo de un catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃ en la etapa

de hidrodecloración evitaría la presencia de hierro en disolución durante el tratamiento posterior por oxidación, mientras que el proceso Fenton podría llevarse a cabo en presencia de un catalizador $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ magnético que sería fácilmente retenido en el equipo de reacción.

6.2.2.2. Aplicación en continuo del proceso combinado hidrodecloración catalítica-oxidación Fenton empleando catalizadores específicos para cada etapa

En esta Sección se estudia la aplicación del proceso combinado en continuo utilizando catalizadores diferentes en las etapas de hidrodecloración y oxidación. En la etapa de hidrodecloración catalítica se utilizó un catalizador de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que la de oxidación se llevó a cabo en presencia de un catalizador de hierro soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ambos catalizadores fueron calcinados a 400 °C y reducidos a 350 °C ya que en estas condiciones resultan altamente activos en hidrodecloración y oxidación Fenton, respectivamente. Además, el tratamiento de reducción aplicado al catalizador de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ garantiza el desarrollo de propiedades magnéticas en el sólido y facilita su recuperación.

En la Figura 6.11 se muestra la evolución de las reacciones de hidrodecloración catalítica y de oxidación avanzada a lo largo del ensayo de larga duración. Como se puede apreciar, los catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultaron muy estables en las etapas de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada, respectivamente. La hidrodecloración catalítica dio lugar a fenol como producto mayoritario, manteniéndose su concentración cercana a los 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante todo el ensayo, mientras que la ciclohexanona apareció en trazas. La oxidación avanzada permitió oxidar el 90% del fenol presente en el efluente, alcanzándose un grado de mineralización del 40% y una conversión del H_2O_2 en torno al 80%.

La elevada estabilidad del catalizador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el proceso de hidrodecloración catalítica de clorofenoles se encuentra ampliamente reportada en la bibliografía (Díaz *et al.*, 2009; Gómez-Quero *et al.*, 2011) y se relaciona con la fuerte interacción existente entre el metal y el soporte, lo que lo convierte en un

catalizador muy resistente frente a la desactivación (Yuan y Keane, 2004a). Por su parte, Bautista *et al.*, (2011) sintetizaron un catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que resultó altamente estable en el proceso de oxidación avanzada de fenol. No obstante, este catalizador carecía de propiedades magnéticas que permitieran su recuperación del medio de reacción.

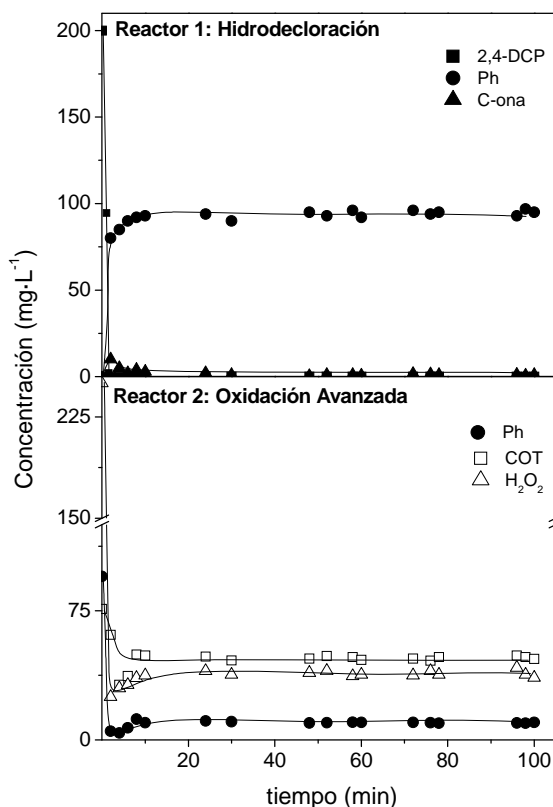
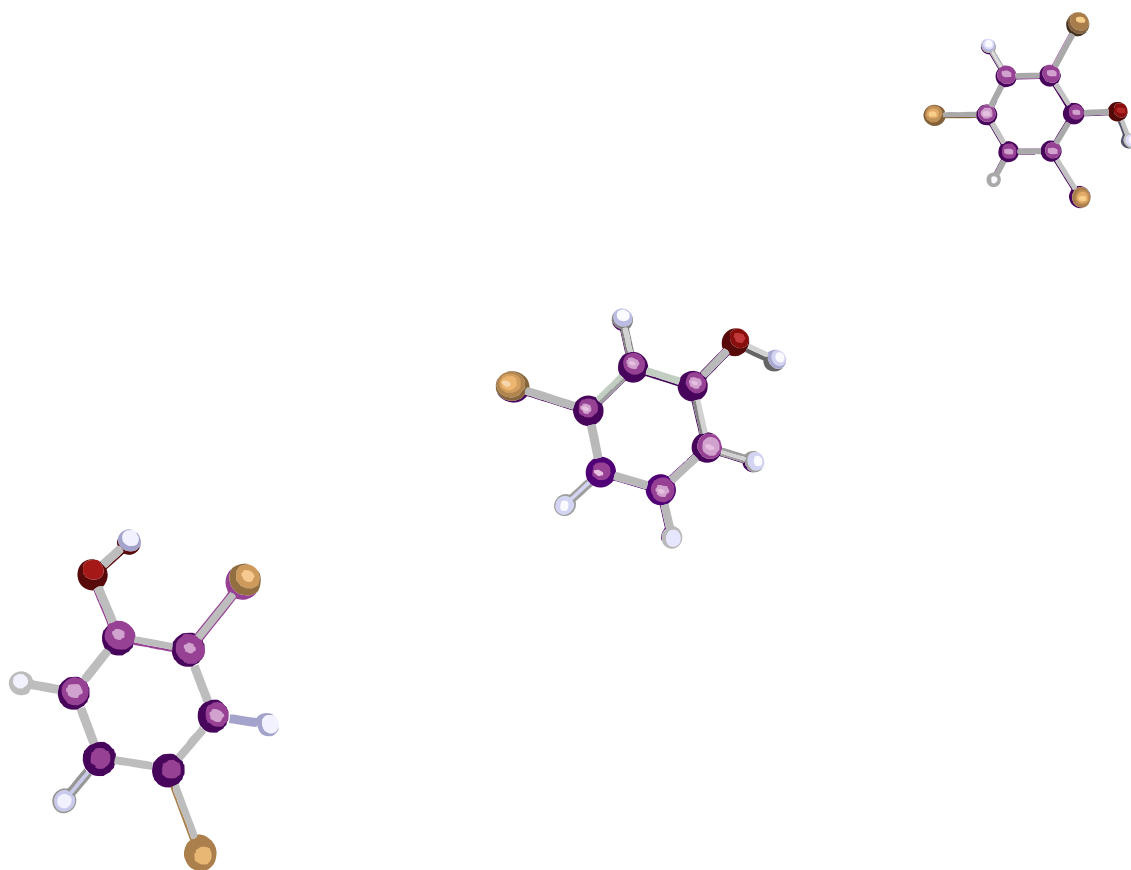


Figura 6.11. Combinación en continuo de las etapas de HDC y oxidación Fenton para el tratamiento de 2,4-DCP.

A lo largo de este Capítulo se ha estudiado una nueva alternativa para el tratamiento de clorofenoles. Como se ha puesto de manifiesto, la combinación de hidrodecloración catalítica y oxidación Fenton en fase heterogénea permite superar algunos de los inconvenientes que presentan ambos tratamientos cuando son utilizados de manera independiente. En este sentido, el pre-tratamiento de hidrodecloración asegura la total eliminación de los compuestos clorados, garantizando que la etapa de oxidación no de lugar a la generación de compuestos poliaromáticos clorados de elevada toxicidad y peligrosidad. El acoplamiento de ambos tratamientos dio lugar a una reducción sustancial del COT presente y permitió obtener un efluente carente de toxicidad. Este hecho unido a la elevada

estabilidad de los catalizadores empleados, sobre todo cuando se trabajó con catalizadores independientes para cada etapa, hacen que el acoplamiento de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada sea una alternativa interesante para el tratamiento de compuestos organoclorados.



CAPÍTULO 7

Conclusiones/Conclusions





CAPÍTULO 7

Conclusiones

Aunque se han realizado esfuerzos en la búsqueda de alternativas para destituir los clorofenoles en numerosas aplicaciones industriales; actualmente, su aplicación y demanda sigue siendo elevada. Este hecho conlleva un importante volumen de producción y vertido, que trae como consecuencia la contaminación de suelos, sedimentos y aguas subterráneas y superficiales. En la práctica, la eliminación de estos compuestos se realiza contratando los servicios de empresas gestoras de residuos, lo que supone un considerable coste. Por ello, se hace necesario desarrollar tecnologías de tratamiento que permitan eliminar estos compuestos allí donde se generan, dando lugar a efluentes que no produzcan efectos negativos en el medio ambiente.

En la presente Tesis Doctoral se han desarrollado diferentes procesos que permiten la completa eliminación de los clorofenoles. Las principales conclusiones a las que ha dado lugar dicho estudio se presentan resumidas y agrupadas por el tipo de tratamiento utilizado.



Oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton

1. El proceso Fenton es una técnica efectiva para el tratamiento de corrientes acuosas que contengan clorofenoles. De este modo, el empleo de la dosis estequiométrica de H_2O_2 y $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} conduce a la completa eliminación del 4-clorofenol, dando lugar únicamente a CO_2 y ácidos carboxílicos de cadena corta.
2. La oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton en condiciones subestequiométricas, es decir, con bajas dosis de H_2O_2 , puede ser muy contraproducente. En estas condiciones se ha observado:
 - a. La formación de bifenilos, difenil éteres, dibenzofuranos y dibenzodioxionas, presentando todos ellos cloro en su estructura.
 - b. La formación de un sólido de color negruzco. La composición elemental de este sólido es Cl, C, O, H y Fe, indicando la polimerización de estructuras cloro-aromáticas.
 - c. Un aumento en la ecotoxicidad de los efluentes de oxidación obtenidos.
3. La evolución del COT se ajusta adecuadamente a un modelo cinético de segundo orden que agrupa la materia orgánica en cuatro tipos, en función de su degradabilidad (COT_A , COT_B , COT_C , COT_D).



Oxidación de clorofenoles mediante Fenton heterogéneo con catalizadores de $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4. Los catalizadores $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados en este trabajo presentan una elevada actividad catalítica en la oxidación de clorofenoles con H_2O_2 . El empleo de dichos catalizadores presenta las siguientes ventajas respecto al proceso Fenton homogéneo:
 - a. Se evita la formación de lodos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) al encontrarse el hierro anclado en la superficie del catalizador, lo que también permite su reutilización.
 - b. La formación de compuestos de condensación se reduce considerablemente respecto a la oxidación mediante Fenton

- homogéneo. Además, los compuestos de condensación formados permanecen adheridos a la superficie del catalizador.
- c. La ecotoxicidad de los efluentes de oxidación es inferior a la obtenida en la oxidación de clorofenoles mediante Fenton homogéneo.
 - d. Se consigue una mayor mineralización del efluente para una misma dosis de H_2O_2 .
5. La actividad de los catalizadores heterogéneos se puede mejorar mediante la presencia de especies mixtas de Fe (III) y Fe (II). Ello confiere además propiedades magnéticas al catalizador, que facilitan su recuperación del medio y su posterior reutilización.
 6. Los catalizadores $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados presentan una elevada estabilidad en la oxidación de clorofenoles con H_2O_2 .
 7. La evolución del COT puede describirse de manera adecuada utilizando el modelo cinético desarrollado para el proceso Fenton homogéneo. No obstante, en este caso, dicho modelo se simplificó, agrupándose el COT en tres grupos (COT_A , COT_B , COT_C).



Hidrodecloración catalítica de clorofenoles

8. Los catalizadores monometálicos ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y bimetálicos ($\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) preparados son activos en la hidrodecloración de 4-clorofenol, dando lugar a fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, compuestos considerablemente menos tóxicos que el clorofenol de partida.
9. La incorporación de hierro en los catalizadores basados en metales nobles permite aumentar ligeramente la velocidad de la etapa de hidrodecloración de 4-clorofenol a fenol. Asimismo, otorga a los catalizadores propiedades magnéticas similares a las descritas en el catalizador empleado en oxidación ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).
10. El mecanismo de reacción propuesto para la hidrodecloración de 4-clorofenol considera la decloración del compuesto inicial para dar lugar a fenol, que se hidrogena para producir ciclohexanona. En los

catalizadores de rodio, la ciclohexanona continúa hidrogenándose para formar ciclohexanol. El modelo cinético desarrollado para cada catalizador a partir de este esquema describe adecuadamente la desaparición de clorofenol y la formación de los distintos productos de reacción.



Eliminación de clorofenoles mediante la combinación de hidrodecloración catalítica y Fenton heterogéneo

- 11.** La combinación eficaz de los procesos de hidrodecloración catalítica y oxidación avanzada tipo Fenton requiere que la etapa de hidrodecloración se detenga una vez que se ha obtenido la completa decloración de los clorofenoles, de modo que los productos a oxidar no presenten un elevado grado de hidrogenación.
- 12.** El catalizador bimetálico Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ presenta una elevada actividad catalítica en la hidrodecloración y posterior oxidación de clorofenoles.
- 13.** Los catalizadores empleados en el proceso de combinación de hidrodecloración y oxidación, tanto en discontinuo como en continuo, muestran una buena estabilidad.

Conclusions

Although some efforts have been made in order to find alternatives to displace chlorophenols in many industrial processes, they are still highly demanded. That is why these pollutants are present in vast volumes of industrial wastewaters. As a result, they can be found in soils, sediments and waters. It is a common practice among industrial plants to hire waste management companies who deal with the wastewaters containing chlorophenols, which implies a high cost. Therefore, it becomes necessary to develop treatments able to remove these compounds *in situ*, giving rise to environmentally friendly effluents.

In this PhD Thesis different processes for the complete degradation of chlorophenols have been developed. The main conclusions reached in this study are summarized and grouped according to the type of treatment used.



Chlorophenols breakdown by Fenton oxidation

1. Fenton oxidation is an efficient process for the treatment of aqueous streams containing chlorophenols. In this sense, the use of the stoichiometric amount of H_2O_2 and a dose of Fe^{3+} around $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ leads to the complete conversion of 4-chlorophenol to CO_2 and short-chain organic acids.
2. Oxidation of chlorophenols by Fenton's reagent under substoichiometric conditions can be counterproductive. Under these conditions, it has been found:
 - a. The formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and dioxins.
 - b. The presence of a dark solid residue. It consisted mainly in carbon, oxygen and chlorine, including also iron, which indicates the polymerization of chlorine aromatic structures.
 - c. An increase in the ecotoxicity of the oxidation effluents.

3. The time-evolution of TOC upon Fenton oxidation of chlorophenols is fairly well described by a kinetic model which assumes second-order kinetics with respect to TOC. This model lumpers the TOC in four groups depending on the degradability (TOC_A , TOC_B , TOC_C , TOC_D).



Catalytic wet peroxide oxidation of chlorophenols with $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

4. The $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared in this work are active for the wet peroxide oxidation of chlorophenols. The use of these catalysts have some advantages with regard to the homogeneous Fenton process:
 - a. It prevents the generation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sludge. Moreover, since the iron is immobilized over the support, the catalyst can be reused.
 - b. Condensation by-products appear in a considerably lower concentration. Furthermore, these compounds remain in a great part adsorbed in the catalyst surface.
 - c. The heterogeneous oxidation effluents obtained are less toxic than those from the homogeneous process.
 - d. The mineralization is highly improved due to a more efficient use of H_2O_2 .
5. The activity of the heterogeneous catalysts can be improved by the presence of mixed species of Fe (III) and Fe (II). This also gives magnetic properties to the catalyst, making its recovery easier in order to reuse it.
6. The prepared $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts show a high stability in long-term continuous experiments.
7. The time-evolution of TOC can be fairly well described by the kinetic model used in the homogeneous Fenton oxidation. However, in this case, the model is simplified so that TOC is lumped in three groups (TOC_A , TOC_B , TOC_C).



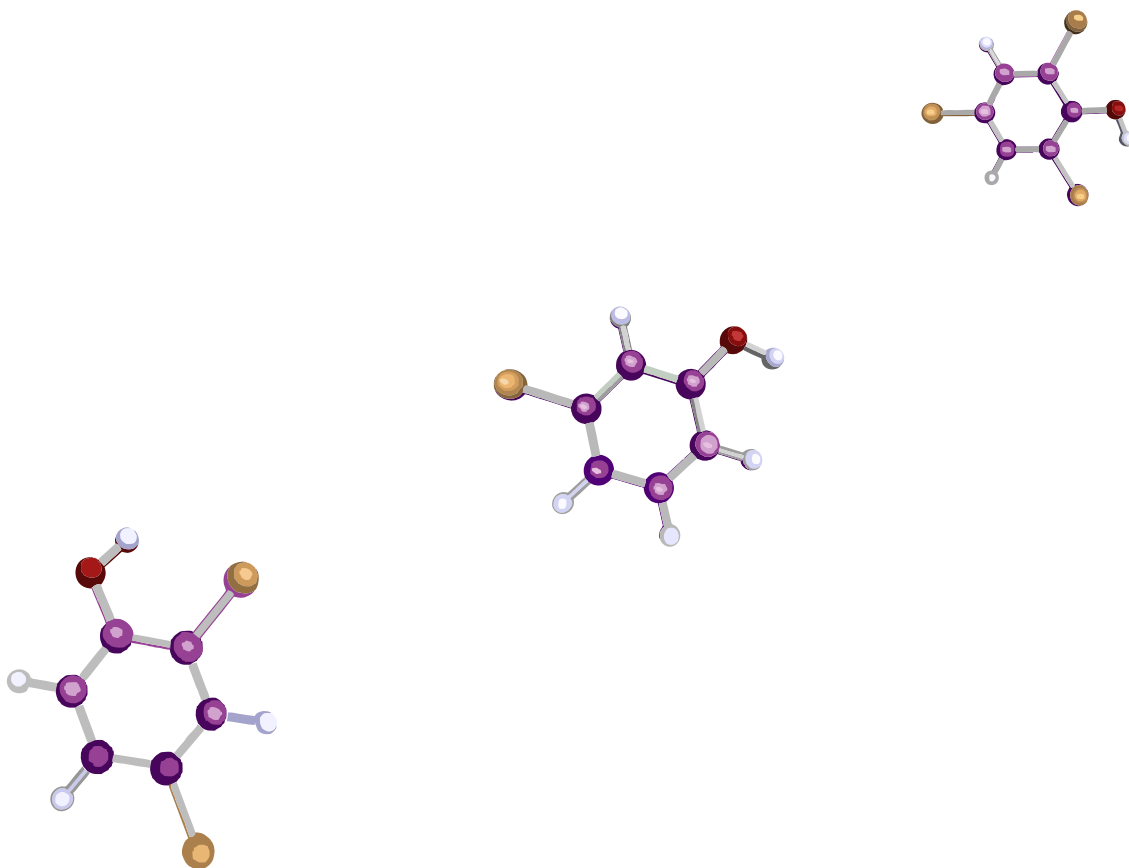
Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols

8. The monometallic ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) and bimetallic ($\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Rh-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) catalysts prepared in this work are active in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol, giving rise to phenol, cyclohexanone and cyclohexanol, compounds considerably less toxic than the starting chlorophenol.
9. The incorporation of iron in the noble metal catalysts leads to a slight increase in the hydrodechlorination rate of 4-chlorophenol to phenol. Moreover, these catalysts presented magnetic properties similar to those described in the catalyst used in the catalytic wet peroxide oxidation of chlorophenols ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).
10. The proposed reaction pathway for the catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol considers the dechlorination of 4-chlorophenol to phenol, which hydrogenates to form cyclohexanone. When rhodium-bearing catalysts are used, cyclohexanone is further hydrogenated giving rise to cyclohexanol. The kinetic model developed for the products distribution obtained with each catalyst describes fairly well the evolution of all the species involved in the reaction.



Combination of catalytic hydrodechlorination and wet peroxide oxidation for the treatment of chlorophenols

11. The effective combination of catalytic hydrodechlorination and Fenton oxidation requires that the hydrodechlorination step reaches the complete dechlorination of chlorophenols, but no further hydrogenation is needed.
12. The $\text{Pd-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ shows a high catalytic activity in both hydrodechlorination and subsequent oxidation of chlorophenols.
13. The catalysts used in the combination of hydrodechlorination and advanced oxidation, in both batch and continuous processes, show an acceptable stability.



Recomendaciones





RECOMENDACIONES

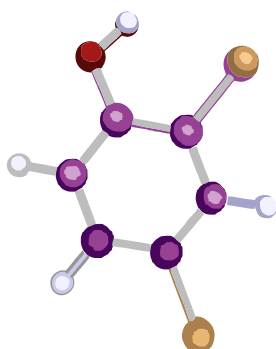
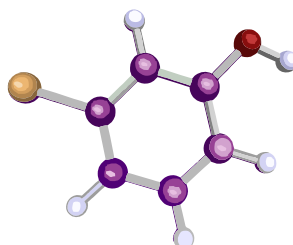
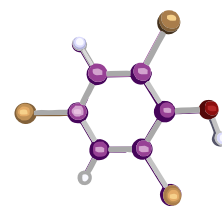
Recomendaciones

La experiencia alcanzada en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral permite sugerir las siguientes líneas futuras de trabajo:

- ⇒ Los procesos desarrollados en esta Tesis han dado buenos resultados en el tratamiento de compuestos modelo, como son los clorofenoles. Dado que estos contaminantes no suelen aparecer aislados en los efluentes residuales industriales, sería recomendable extender la aplicación de los procesos estudiados a aguas residuales industriales reales.
- ⇒ El empleo de catalizadores en tamaño polvo ($d_p < 100 \mu m$) evita problemas difusionales pero restringe su utilización a gran escala por la dificultad de su separación. A pesar de que el catalizador magnético permite solventar en gran medida dicho inconveniente, sería recomendable trabajar con catalizadores estructurados, lo cual facilitaría enormemente su separación.
- ⇒ Recientemente se ha demostrado que el proceso Fenton homogéneo realizado a alta temperatura permite obtener mejoras importantes tanto en la cinética como en la eficacia del proceso, debido a un mejor aprovechamiento del H_2O_2 (Pliego, 2012). En este sentido, sería interesante estudiar el proceso de oxidación de clorofenoles a alta

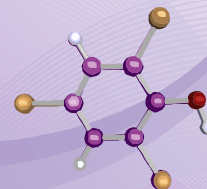
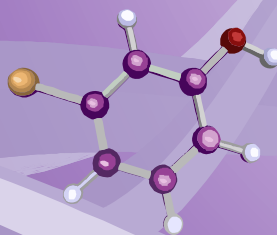
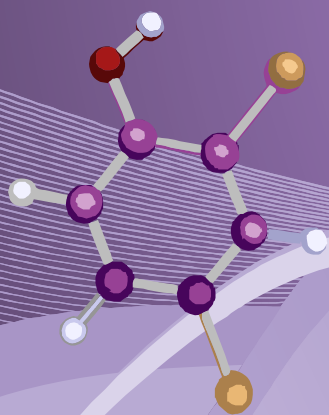
temperatura utilizando el catalizador óptimo desarrollado en esta Tesis, es decir, aquél que presenta propiedades magnéticas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

- ⇒ Desarrollar procesos de tratamiento de aguas a pH ácido supone una desventaja, pues además de ser necesaria una etapa de neutralización del efluente, la lixiviación de hierro de los catalizadores sólidos parece estar favorecida en medio ácido. En este sentido, sería conveniente estudiar la actividad y estabilidad de los catalizadores desarrollados en este trabajo a un pH cercano a la neutralidad durante el proceso de oxidación.



Nomenclatura





NOMENCLATURA

2-CP	2-clorofenol	
3-CCA	3-clorocatecol	
3-CP	3-clorofenol	
4-CCA	4-clorocatecol	
4-CP	4-clorofenol	
2,4-DCP	2,4-diclorofenol	
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	
2,6-DCP	2,6-diclorofenol	
3,5-DCP	3,5-diclorofenol	
2,4,5-TCP	2,4,5-triclorofenol	
2,4,5-T	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético	
2,4,6-TCP	2,4,6-triclorofenol	
2,3,4,6-TeCP	2,3,4,6-tetraclorofenol	
Abs	Absorbancia	
AOX	Compuestos orgánicos halogenados	
At	Área externa	(m ² ·g ⁻¹)

C	Constante dependiente del calor de condensación (en la ecuación BET)	
C_i	Concentración de especies i	(mM)
CA	Carbón activo	
CCA	Clorocatecol	
COT	Carbono orgánico total	(mg·L ⁻¹)
CP	Clorofenol	
CWAO	Oxidación húmeda catalítica (<i>Catalytic wet air oxidation</i>)	
CWPO	Oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno empleando catalizadores en estado sólido (<i>Catalytic Wet Peroxide Oxidation</i>)	
C-ol	Ciclohexanol	
C-ona	Ciclohexanona	
d	Distancia interplanar de la ley de Bragg	(Å)
d_i	Diámetro de las partículas de metal	(nm)
DBO₅	Demanda biológica de oxígeno	(mgO ₂ ·L ⁻¹)
DCP	Diclorofenol	
DL₅₀	Dosis letal al 50 %	(mg·kg ⁻¹)
DQO	Demanda Química de Oxígeno	(mgO ₂ ·L ⁻¹)
DRX	Difracción de rayos X	
EC₅₀	Concentración de extinción al 50 %	(mg·L ⁻¹)
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales	
EDX	Espectrómetro de rayos X de energía dispersiva	
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos	

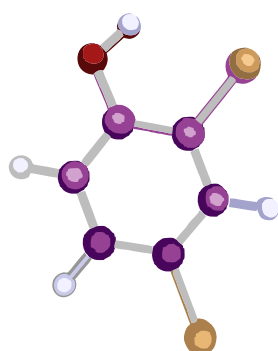
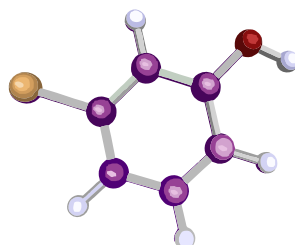
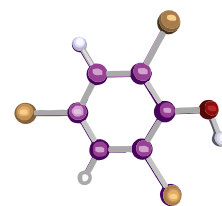
Fe/CA	Catalizador de hierro soportado sobre carbón activo	
Fe/SiO₂	Catalizador de hierro soportado sobre sílice	
Fe_xO_y/γ-Al₂O₃	Catalizador de óxido de hierro soportado en alúmina	
Fe₂O₃/γ-Al₂O₃	Catalizador de hierro (III) (hematita) soportado en alúmina	
Fe₃O₄/γ-Al₂O₃	Catalizador de magnetita soportado en alúmina	
FID	Detector de ionización de llama	
GC/MS	Cromatógrafo de gases con detector de masas	
H	Desdoblamiento magnético hiperfino	(T)
HDC	Hidrodecloración catalítica	
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución	
IC₅₀	Concentración de muestra, en porcentaje de dilución, que provoca el 50% de inhibición del microorganismo	(%)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> (Centro Internacional de datos de difracción de rayos X)	
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	
IS	Desplazamiento isomérico relativo a α-Fe	(mm·s ⁻¹)
K	Constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9	
k	Constante cinética	(min ⁻¹ ; L·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{Fenton}	Constante cinética aparente de eliminación de clorofenol mediante oxidación avanzada con reactivo Fenton	(min ⁻¹)

k_{Fe2O3}	Constante cinética aparente de eliminación de clorofenol mediante oxidación avanzada con el catalizador Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	(min ⁻¹)
k_{Fe3O4}	Constante cinética aparente de eliminación de clorofenol mediante oxidación avanzada con el catalizador Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	(min ⁻¹)
k_{FexOy1}	Constante cinética de oxidación de COT _A a COT _B mediante Fenton heterogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{FexOy2}	Constante cinética de oxidación de COT _A a COT _C mediante Fenton heterogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{FexOy3}	Constante cinética de oxidación de COT _A a CO ₂ mediante Fenton heterogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{FexOy4}	Constante cinética de oxidación de COT _B a COT _C mediante Fenton heterogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{FexOy5}	Constante cinética de oxidación de COT _B a CO ₂ mediante Fenton heterogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{FexOy6}	Constante cinética de oxidación de COT _C a CO ₂ mediante Fenton heterogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{H1}	Constante cinética de hidrodecloración de 4-clorofenol a fenol	(h ⁻¹)
k_{H2}	Constante cinética de hidrogenación de fenol a ciclohexanona	(h ⁻¹)
k_{H3}	Constante cinética de hidrogenación de ciclohexanona a ciclohexanol	(h ⁻¹)
k_{Ox1}	Constante cinética de oxidación de COT _A a COT _B mediante Fenton homogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{Ox2}	Constante cinética de oxidación de COT _A a COT _C mediante Fenton homogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{Ox3}	Constante cinética de oxidación de COT _A a CO ₂ mediante Fenton homogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
k_{Ox4}	Constante cinética de oxidación de COT _B a COT _C mediante Fenton homogéneo	(L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)

k_{OX5}	Constante cinética de oxidación de COT _B a CO ₂ (L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) mediante Fenton homogéneo
k_{OX6}	Constante cinética de oxidación de COT _C a COT _D (L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) mediante Fenton homogéneo
k_{OX7}	Constante cinética de oxidación de COT _C a CO ₂ (L _{COT} ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) mediante Fenton homogéneo
MBR	Reactores biológicos de membrana
MCM	Materiales cristalinos mesoporosos
n	Orden de reacción
n_i	Número de partículas metálicas con diámetro d _i
OMS	Organización Mundial de la Salud
P	Presión (bar)
P₀	Presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción (en la ecuación BET) (bar)
PAH's	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PCB's	Policlorobifenilos
Pd/CA	Catalizador de paladio soportado sobre carbón activo
Pd-Fe/CA	Catalizador bimetalico de paladio y hierro soportado en carbón activo
Pd-Rh/CA	Catalizador bimetalico de paladio y rodio soportado en carbón activo
Pd/γ-Al₂O₃	Catalizador de paladio soportado en alúmina
Pd-Fe/ γ-Al₂O₃	Catalizador bimetalico de paladio y hierro soportados en alúmina
Ph	Fenol
POA's	Procesos de Oxidación Avanzada

PRTR	<i>European Pollutant Release and Transfer Register</i> (Registro de emisiones y fuentes contaminantes)	
Q	Caudal	(mL·min ⁻¹)
QS	Desdoblamiento cuadrupolar	(mm·s ⁻¹)
r²	Coeficiente de correlación	
RBC	Reactores biológicos rotativos o biodiscos	
Rh/CA	Catalizador de rodio soportado en carbón activo	
Rh/γ-Al₂O₃	Catalizador de rodio soportado en alúmina	
Rh-Fe/ γ-Al₂O₃	Catalizador bimetalico de rodio y hierro soportados en alúmina	
rpm	Revoluciones por minuto	
RMN	Resonancia magnética nuclear	
S	Selectividad	(%)
SBR	Reactores secuenciales de flujo discontinuo	
SCWO	Oxidación en condiciones supercríticas (<i>Supercritical Water Oxidation</i>)	
T	Temperatura	(°C; K)
TCP	Triclorofenol	
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total	
UASB	Reactor anaerobio de manto de fango con flujo ascendente	
UE	Unión Europea	

U.T.	Unidades de toxicidad	
V	Volumen de reacción	(mL)
V_{ads}	Volumen de gas adsorbido a la presión P (en la ecuación BET)	(cm ³)
V_m	Volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa (en la ecuación BET)	(cm ³)
WAO	Oxidación húmeda (<i>Wet air oxidation</i>)	
w	Concentración de catalizador	(g·L ⁻¹)
X	Conversión	(%)
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	
β_τ	Diferencia entre la anchura de pico a mitad de altura (B) y la anchura de pico intrumental (b), en la ecuación de Scherrer	(rad)
λ	Longitud de onda	(nm; Å)
Γ	Tamaño de cristalito en la ecuación de Scherrer	(Å)
ω	Velocidad de agitación	(rpm)



Bibliografía





BIBLIOGRAFÍA

Abbondazi, F., Cachada, A., Campisi, T., Guerra, R., Raccagni, M., Iacondini, A. *Optimisation of a microbial bioassay for contaminated soil monitoring: bacterial inoculum standardisation and comparison with Microtox assay*. Chemosphere 53, (2003) 889-97.

Abburi, K. *Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin*. Journal of Hazardous Materials 105, (2003) 143-56.

Ahlborg, U.G., Thunberg, T.M. *Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact*. Critical Reviews in Toxicology, (1980) 1-35.

Aki, S.N.V.K, Abraham, M.A. *An economic evaluation of catalytic supercritical water oxidation: comparison with alternative waste treatment technologies*. Environmental Progress 17, (1998) 246-55.

Al Hayek, N., Eymery, J.P., Doré, M. *Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide. Structural study by Mossbauer spectroscopy of the catalysts Fe/Al₂O₃ and Fe-Cu/Al₂O₃*. Water Research 19, (1985) 657-66.

Al Hayek, N., Doré, M. *Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina-supported iron*. Water Research 24, (1990) 973-82.

Al Momani, F.A., Sans, C., Esplugas, S. *A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol*. Journal of Hazardous Materials B107, (2004) 123-29.

Alonso, F., Beletskaya, I.P., Yus, M. *Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides*. Chemical Review 102, (2002) 4009-91.

Alnaizy, R., Akgerman, A. *Advanced oxidation of phenolic compounds*. Advances in Environmental Research 4, (2000) 233-44.

Amorim, C., Wang, X., Keane, M.A. *Application of hydrodechlorination in environmental pollution control: comparison of the performance of supported and unsupported Pd and Ni catalysts*. Chinese Journal of Catalysis 32, (2011) 746-55.

Andini, S., Cioffi, R., Montagnaro, F., Pisciotta, F., Santoro, L. *Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite*. Applied Clay Science 31, (2006) 126-33.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today 53, (1999) 51-59.

Andreozzi, R., Di Somma, I., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., Spasiano, D. *Oxidation of 2,4-dichlorophenol and 3,4-dichlorophenol by means of Fe(III)-homogeneous photocatalysis and algal toxicity assessment of the treated solutions*. Water Research 45, (2011) 2038-48.

Aramendía, M.A., Burch, R., García, I.M., Marinas, A., Marinas, J.M., Southward, B.W.L., Urbano, F.J. *The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 31, (2001) 163-71.

Aramendía, M.A., Boráu, V., García, I.M., Jiménez, C., Lafont, F., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J. *Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts. Influence of HCl formation and NaOH addition*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 184, (2002) 237-45.

Ardila, A.N., Montes, C. *Una revisión bibliográfica sobre hidrodecloración catalítica en fase líquida*. Ingeniería e Investigación 27, (2007) 52-64.

De, K.A., Dutta, B.K., Bhattacharjee, S. *Reaction kinetics for the degradation of phenol and chlorinated phenols using Fenton's reagent*. Environmental Progress 25, (2006) 64-71.

- Babu, N.S., Lingaiah, J., Vinod, K., Prasad, P.S. *Studies on alumina supported Pd-Fe bimetallic catalysts prepared by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene*. Applied Catalysis A: General 367, (2009) 70-76.
- Bae, J.W., Jang, E.J., Hyun Jo, D., Lee, J.S., Lee, K.H. *Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 206, (2003) 225-38.
- Baillod, C.R., Faith, B.M., Masi, O. *Fate of specific pollutants during wet oxidation and ozonation*. Environmental Progress 1, (1982) 217-27.
- Baker, H.M., Ghanem, R. *Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution*. Desalination 249, (2009) 1265-72.
- Bandara, J., Mielczarski, J.A., Kiwi, J. *Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy*. Applied Catalysis B: Environmental 34, (2001) 307-20.
- Barbeni, M., Minero, C., Pellzzetti, E. *Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent (Fe²⁺ + H₂O₂)*. Chemosphere 16, (1987) 2225-37.
- Barbusinski, K., Filipek, K. *Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater*. Polish Journal of Environmental Studies 10, (2001) 207-12.
- Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majesté, A., Tatibouët, J.M., Luoloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N.H. *Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays*. Applied Catalysis B: Environmental 27, (2000) 225-30.
- Basu, S., Wei, I.W. *Advanced chemical oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent – Part 11: Effects of various reaction parameters on the treatment reaction*. Chemical Engineering Communications 164, (1998) 139-51.
- Basu, S., Wei, I.W. *Mechanism and kinetics of oxidation of 2,4,6-trichlorophenol by Fenton's reagent*. Environmental Engineering Science 17, (2000) 279-90.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. Journal of Hazardous Materials 143, (2007) 128-34.

Bautista, P. *Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema $Fe/\gamma-Al_2O_3/H_2O_2$* , Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2008).

Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. *Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts*. Catalysis Today 151, (2010) 148-52.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J. *Highly stable $Fe/\gamma-Al_2O_3$ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 86, (2011) 497-504.

Bazin, C., Chambon, P., Bonnefille, M., Larbaigt, G. *Comparison des sensibilités du test de luminescence bacterienne (*Photobacterium phosphoreum*) et du test Daphnie (*Daphnia magna*) pour 14 substance a risqué toxique eleve*. Sci. l'Eau 6, (1987) 403-13.

Beaubien, A., Lapierre, L., Bouchard, A., Jolicoeur, C. *A multispecies toxicity assessment procedure using flow microcalorimetry: comparison with other toxicity evaluation methods*. Toxicology Letters 1, (1986) 187-200.

Bengtson, G., Scheel, H., Theis, J., Fritsch, D. *Catalytic membrane reactor to simultaneously concentrate and react organics*. Chemical Engineering Journal 85, (2002) 303-11.

Benítez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J. *Contribution of free radicals to chlorophenols decompositions by several advanced oxidation processes*. Chemosphere 41, (2000) 1271-77.

Bhattacharyya, D., Barranger, T., Jevtitch, M., Greenleaf, S. *Separation of dilute hazardous organics by low pressure composite membranes*. EPA Report, EPA/600/87/053 (1987).

Bielska, M., Materna, K., Szymanowski, J. *Cross-flow ultrafiltration of micellar solutions containing selected phenols*. Green Chemistry 5, (2003) 454-59.

Bilgili, M.S. *Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis*. Journal of Hazardous Materials B137, (2006) 157-64.

Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H. *Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite*. Toxicological and Environmental Chemistry 70, (1999) 221-27.

Bovkun, T.T., Sasson, Y., Blum, J. *Conversion of chlorophenols into cyclohexane by a recyclable Pd-Rh catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 242, (2005) 68-73.

Boyd, S.A., Shelton, D.R. *Anaerobic biodegradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge*. Applied and Environmental Microbiology 47, (1984) 272-77.

Bravo, J.J., Giraldo, S.A., Centeno, A., Páez, E. *Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación*. Centro de Investigaciones en Catálisis, (1998) 259-64.

Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. *Asorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society 60, (1938) 309-15.

Calvo, L., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. *Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts*. Carbon 42, (2004) 1377-81.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. *Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44, (2005) 6661-67.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. *Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports*. Applied Catalysis B: Environmental 67, (2006) 68-76.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. *Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon*. Applied Catalysis B: Environmental 78, (2008) 259-66.

Campos, J.M. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Faraldos, M., Goberna, C. (eds.), CSIC, Madrid (2003), capítulo 12.

Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A. *Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes*. Journal of Environmental Management 90, (2009) 410-20.

Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Miehe-Brendlé, J., Le Dred, R. *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite*. Water Research 37, (2003) 1154-60.

Catrinescu, C., Arsene, D., Teodosiu, C. *Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays*. Applied Catalysis B: Environmental 101, (2011) 451-60.

Carey, F.A. *Organic Chemistry*, Mac Graw Hill, 5^a Ed. (2003).

Carucci, A., Milia, S., Cappai, G., Munoni, A. *A direct comparison among different technologies (aerobic granular sludge, SBR and MBR) for the treatment of wastewater contaminated by 4-chlorophenol*. Journal of Hazardous Materials 177, (2010) 1119-25.

Centi, G., Perathoner, S., Torre, T., Verduna, M.G. *Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts*. Catalysis Today 55, (2000) 61-69.

Chaliha, S., Bhattacharayya, K.G. *Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts*. Journal of Hazardous Materials 150, (2008a) 728-36.

Chaliha, S., Bhattacharayya, K.G. *Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41*. Chemical Engineering Journal 139, (2008b) 575-88.

- Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S. *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability*. Water Research 35, (2001) 1047-51.
- Chang, Z., Thornton, G. *Effect of Pd on the interaction of formic acid with TiO₂ (110)*. Surface Science 459, (2000) 303-09.
- Chen, R., Pignatello, J.J. *Role of quinine intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds*. Environmental Science & Technology 31, (1997) 2399-406.
- Chen, H.W., Chiou, C.S., Hong, G.B. *Effect of magnetic catalysts on the kinetic behavior of Reactive Black 5 decomposition by an O₃/H₂O₂ process*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 86, (2011) 299-305.
- Chiavola, A., Baciocchi, R., Irvine, R.L., Gavasci, R., Sirini, P. *Aerobic biodegradation of 3-chlorophenol in a sequencing batch reactor: effect of cometabolism*. Water Science and Technology 50, (2004) 235-42.
- Choi, J.H., Choi, S.J., Kim, Y.H. *Hydrodechlorination of 2,4,6-trichlorophenol for a permeable reactive barrier using zero-valent iron and catalyzed iron*. Korean Journal of Chemical Engineering 25, (2008) 493-500.
- Concibido, N., Okuda, T., Nakano, Y., Nishijima, W., Okada, M. *Enhancement of the catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene in methanol at mild conditions by water addition*. Tetrahedron Letters 46, (2005) 3613-17.
- Concibido, N.C., Okuda, T., Nishijima, W., Okada, M. *Deactivation and reactivation of Pd/C catalyst used in repeated batch hydrodechlorination of PCE*. Applied Catalysis B: Environmental 71, (2007) 64-69.
- Cortes-Martínez, R., Solache-Rios, M., Martinez-Miranda, V., Alfaro-Cuevas, V.R. *Sorption behavior of 4-chlorophenol from aqueous solutions by a surfactant-modified mexican fixed bed systems*. Water, Air and Soil Pollution 183, (2007) 85-94.
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveria, R., Mota, M. *Rotating biological contactors: a review on main factors affecting performance*. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 7, (2008) 155-72.

Crowther, N., Larachi, F. *Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation*. Applied Catalysis B: Environmental 46, (2003) 293-305.

Curtis, C., Lima, A., Lozano, S.J., Veith, G.D. *Evaluation of a bacterial bioassay as a method for predicting acute toxicity of organic chemicals to fish*. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fifth Conference, (1982) 170-78.

Cuzzola, A., Bernini, M., Salvadori, P. *A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂*. Applied Catalysis B: Environmental 36, (2002) 231-37.

Czaplicka, M. *Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials B134, (2006) 45-59.

Dalzell, D.J.B. *A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge*. Chemosphere 47, (2002) 535-45.

Da-Silva, J.W., Bruns, R.E., Cobo, A.J.G. *Study of the reaction conditions for the hydrodechlorination of pentachlorophenol on palladium catalysts*. Chemical Engineering Journal 131, (2007) 59-64.

De Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A. *Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent*. Chemosphere 45, (2001) 85-90.

De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., Legube, B. *Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂*. Chemosphere 39, (1999) 2639-706.

Del Angel, G., Benitez, J.L. *Effect of HCl acid on the hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium supported catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 165, (2001) 9-13.

Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C., Gautier-Soyer, M. *Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and application to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium*. Applied Surface Science 165, (2000) 288-302.

Detomaso, A., Lopez, A., Lovecchio, G., Mascolo, G., Curci, R. *Practical applications of the Fenton reaction to the removal of chlorinated aromatic pollutants – Oxidative degradation of 2,4-dichlorophenol*. Environmental Science and Pollution Research International 10, (2003) 379-84.

Devillers, J., Chambon, P. *Acute toxicity of chlorophenols to Daphnia magna and Brachydanio rerio*. Journal Francais d'Hydrologie 17, (1986) 111-19.

Dezwardt, D., Sloof, W. *The Microtox as an alternative assay in the acute toxicity assessment of water pollutants*. Aquatic Toxicology 4, (1983) 129-38.

Díaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. *Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt, and Rh/Al₂O₃ catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research 47, (2008) 3840-46.

Díaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. *Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research 48, (2009) 3351-58.

Díaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. *Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination*. Applied Catalysis B: Environmental 106, (2011) 469-75.

Díaz, E. *Tratamiento de aguas mediante hidrodecloración catalítica. Eliminación de 4-clorofenol*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2009).

Directiva 75/440/CEE, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros.

Directiva 76/464/CEE, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad.

Directiva 78/659/CEE, de 18 de julio de 1978, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces.

Directiva 79/923/CEE, de 30 de octubre de 1979, relativa a la calidad exigida a las aguas para cría de moluscos.

Directiva 91/156/CEE, de 18 de marzo de 1991, por la que se modifica la directiva 74/442/CEE relativa a los residuos.

Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Directiva 2006/11/CE, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad (versión codificada).

Directiva 2006/44/CE, de 6 de septiembre de 2006, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces (versión codificada).

Directiva 2006/113/CE, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la calidad exigida a las aguas para cría de moluscos (versión codificada).

Directiva 2008/98/CE, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas directivas.

Directiva 2008/105, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Decisión 2455/2001, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Doocey, D.J., Sharratt, P.N. *Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste. Part 1: aqueous phase Fenton catalysis*. Process Safety and Environmental Protection 82, (2004) 352-58.

Dresco, P.A., Zaitsev, V.S., Gambino, R.J., Chu, B. *Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles*. Langmuir 15, (1999) 1945-51.

Duesterberg, C.K., Waite, T.D. *Kinetic modeling of the oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: implications of the role of quinines in the redox cycling of iron*. Environmental Science & Technology 41, (2007) 4103-10.

Dutka, B.J., Kwan, K.K. *Comparison of three microbial toxicity screening tests with the Microtox test*. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology 27, (1981) 753-57.

Eisenberg, G.M. *Colorimetric determination of hydrogen peroxide*. Industrial and Engineering Chemistry 15, (1943) 327-28.

Elnabarawy, M.T., Robideau, R.R., Beach, S.A. *Comparison of three rapid toxicity test procedures: Microtox, Polytox and activated sludge respiration inhibition*. Toxicology Letters 3, (1988) 361-70.

EPA Priority Pollutants and toxic pollutants. United States Environmental Protection Agency (U. S.) EPA, www.epa.gov (20/07/2010).

EPA 440/5-80-032, 1980. Ambient water quality criteria for chlorinated phenols. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA).

EPA 440/5-80-034, 1980. Ambient water quality criteria for 2-chlorophenol. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA).

Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research 36, (2002) 1034-42.

Fajerwerg, K., Castan, T., Foussard, J.N., Perrard, A., Debellefontaine, H. *Dependency on some operating parameters during wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide with Fe-ZSM-5 zeolite*. Environmental Technology 21, (2000) 337-44.

Fenton, H.J.H. *Oxidation of tartaric acid in the presence of iron*. Journal of Chemistry Society 65, (1894) 899-910.

Felis, V., De Bellefon, C., Fouilloux, P., Schweich, D. *Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions*. Applied Catalysis B: Environmental 20, (1999) 91-100.

Flora, J.R.V., Suidan, M.T., Wuellner, A.M., Boyer, T.K. *Anaerobic treatment of a simulated high-strength industrial wastewater containing chlorophenols*. Water Environment Research 66, (1994) 21-31.

Fukushima, M., Tatsumi, K. *Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron (III), humic acid and hydrogen peroxide*. Environmental Science & Technology 35, (2001) 1771-78.

García-Molina, V., Barcardit, J., Kallas, J., Esplugas, S. *Kinetics of wet oxidation reactions*. Journal of Advanced Oxidation Technologies 9, (2006) 20-26.

García-Molina, V., Kallas, J., Esplugas, S. *Wet oxidation of 4-chlorophenol, kinetic study*. Chemical Engineering Journal 126, (2007) 59-65.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone science and Engineering 9, (1987) 335-52.

Ghaly, M.Y., Härtel, G., Mayer, R., Haseneder, R. *Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study*. Waste Management 21, (2001) 41-47.

Ghauch, A., Tuqan, A. *Reductive destruction and decontamination of aqueous solutions of chlorinated antimicrobial agent using bimetallic systems*. Journal of Hazardous Materials 164, (2009) 665-74.

Goi, A., Trapido, M. *Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study*. Chemosphere 46, (2002) 913-22.

Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Lunin, V.V., Turakulova, A.O., Simagina, V.I., Stoyanova, I.V. *Modification of the supported palladium catalysts surface during hydrodechlorination of carbon tetrachloride*. Applied Catalysis A: General 241, (2003) 123-32.

Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Lunin, V.V., Telegina, N.S., Stakheev, A.Y., Tundo, P. *The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination*. Applied Catalysis A: General 302, (2006) 32-41.

Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Kachevsky, S.A., Turakulova, A.O., Lunin, V.V. *Development and design of Pd-containing supported catalysts for hydrodechlorination*. 10th International Symposium "Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts" (2010) 293-96.

Gómez-Quero, S., Cárdenas-Lizana, F., Keane, M.A. *Effect of metal dispersion on the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃*. Industrial & Engineering Chemistry Research 47, (2008) 6841-53.

Gómez-Quero, S., Cárdenas-Lizana, F., Keane, M.A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: batch vs. continuous operation*. Chemical Engineering Journal 166, (2011) 1044-51.

Gómez-Sainero, L.M., Seoane, X.L., Fierro, J.L.G., Arcoya, A. *Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/carbon catalyst: nature and role of Pd active species*. Journal of Catalysis 209, (2002) 279-88.

Gómez-Sainero, L.M., Seoane, X.L., Arcoya, A. *Hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the liquid phase on a Pd/carbon catalyst: kinetic and mechanistic studies*. Applied Catalysis B: Environmental 53, (2004) 101-10.

Greminger, D.C., Burns, G.P., Lynn, S., Hanson, D.N., King, J. *Solvent extraction of phenols from water*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 21, (1982) 51-54.

Grittini, C., Malcomson, M., Fernando, Q., Korte, N. *Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system*. Environmental Science & Technology 29, (1995) 2898-900.

Guélou, E., Barrault, J., Fournier, J., Tatibouët, J.M. *Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron*. Applied Catalysis B: Environmental 44, (2003) 1-8.

Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. World Health Organization (WHO), 2011.

Greenwood, N.N., Gibb, T.C. *Mössbauer spectroscopy*. Chapman and Hall, London, 1971.

Gutiérrez, R., Urtiaga, A., Ortiz, I. *Separation of phenol and formaldehyde from industrial wastes. Modelling of the phenol extraction equilibrium*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85, (2010) 1215-22.

Gruverman, I.J., Seidel, C.W. *Mössbauer effect methodology*. Vol. 10. Plenum Press, New York, 1976.

Haamed, B.H., Chin, L.H., Rengaraj, S. *Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust*. Desalination 225, (2008) 185-98.

Hancock, F.E. *Catalytic strategies for industrial water re-use*. Catalysis Today 53, (1999) 3-9.

Hanna, K., Kone, T., Medjahdi, G. *Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation*. Catalysis Communications 9, (2008) 955-59.

He, F., Shen, X.Y., Lei, L.C. *Photochemically enhanced degradation of phenol using heterogeneous Fenton-type catalysts*. Journal of Environmental Sciences 15, (2003) 351-55.

Hidalgo, M.D., Álamo, J., Irusta, R. *Tratamiento de purines porcinos mediante desorción con aire*. Ingeniería Química, (2004) 163-68.

Hirvonen, A., Trapido, M., Hentunen, J., Tarhanen, J. *Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution*. Chemosphere 41, (2000) 1211-18.

Hoke, J.B., Gramiccioni, G.A., Balko, E.N. *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols*. Applied Catalysis B: Environmental 1, (1992) 285-96.

Hong, S.H., Kwon, B.H., Lee, J.K., Kim, I.K. *Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes*. Korean Journal of Chemical Engineering 25, (2008) 46-52.

Huang, J.C., Gloyna, E.F. *Effect of organic compounds on photosynthetic oxygenation – I. Chlorophyll destruction and suppression of photosynthetic oxygen production*. Water Research 2, (1968) 347-66.

Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Management 13, (1993) 361-77.

Huang, H.H., Lu, M.C., Chen, J.N., Lee, C.T. *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*. Chemosphere 51, (2003) 935-43.

Huang, C.P., Huang, Y.H. *Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides*. Applied Catalysis A: General 346, (2008) 140-48.

Huang, C.P., Huang, Y.F., Cheng, H.P., Huang, H.Y. *Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide*. Catalysis Communications 10, (2009) 561-66.

Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Jones, P.K., Fine, D.D. *Contaminant adsorption and oxidation via Fenton reaction*. Journal of Environmental Engineering 126, (2000) 595-600.

Imamura, S. *Catalytic and non-catalytic wet oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research 38, (1999) 1743-53.

Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities www.npi.gov.au/substances/factsheets.html).

Jin, Z., Yu, C., Wang, X., Wan, Y., Li, D., Lu, G. *Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols at lower temperature on a novel Pd catalyst*. Journal of Hazardous Materials 186, (2011) 1726-32.

Joglekar, H.S., Samant, S.D., Joshi, J.B. *Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenol*. Water Research 25, (1991) 135-45.

Jones, C.W. *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. Royal Society of Chemistry (1999).

Juang, R.S., Huang, W.C., Hsu, Y.H. *Treatment of phenol in synthetic saline wastewater by solvent extraction and two-phase membrane biodegradation*. Journal of Hazardous Materials 164, (2009) 46-52.

Kaiser, K.L.E., Palabrica, V.S. *Photobacterium phosphoreum toxicity data index*. Water Pollution Research Journal of Canada 26, (1991) 361-431.

Kargi, F., Konya, I. *COD, para-chlorophenol and toxicity removal from para-chlorophenol containing synthetic wastewater in an activated sludge unit*. Journal of Hazardous Materials B132, (2006) 226-31.

Kargi, F., Konya, I. *para-chlorophenol containing synthetic wastewater treatment in an activated sludge unit: effects of hydraulic residence time*. Journal of Environmental Management 84, (2007) 20-26.

Katadis, D., Gordan, G. *Mechanisms of inorganic reactions*. Wiley. Nueva York (1987).

Kavitha, V., Palanivelu, K. *Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes – A comparative study*. Journal of Environmental Science and Health PartA – Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A38, (2003) 1215-31.

Kang, N., Lee, D.S., Yoon, J. *Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols*. Chemosphere 47, (2002) 915-24.

Keane, M.A., Yuan, G. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K*. Catalysis Communications 4, (2003) 195-201.

Keane, M.A. *Hydrodehalogenation of haloarenes over Silica supported Pd and Ni. A consideration of catalytic activity/selectivity and haloarene reactivity*. Applied Catalysis A: General 271, (2004) 109-18.

Keane, M.A. *A review of catalytic approaches to waste minimization: case study – liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80, (2005) 1211-22.

Keddi, G.K., Boolchand, P., Smirniotis, P.G. *Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios – XPS and Mössbauer spectroscopic study*. Journal of Catalysis 282, (2011) 258-69.

Keith L.H., Teillard W.A. *Priority pollutants I – a perspective view*. Environmental Science & Technology 13, (1979) 416-23.

Khan, M.Z., Mondal, P.K., Sabir, S. *Bioremediation of 2-chlorophenol containing wastewater by aerobic granules-kinetics and toxicity*. Journal of Hazardous Materials 190, (2011) 222-28.

Khankhasaeva, S.T., Badmaeva, S.V., Dashinamzhilova, E.T. *Preparation, characterization and catalytic application of Fe- and Fe/Al-pillared clays in the catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol*. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. Proceedings of 4th International FEZA Conference, (2008) 1311-14.

Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I.K., Yi, J. *Preparation, characterization, and catalytic activity of NiMg catalysts supported on mesoporous alumina for hydrodechlorination of o-dichlorobenzene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 231, (2005) 247-54.

Ko, S.O., Lee, D.H., Kim, Y.H. *Kinetic studies of reductive dechlorination of chlorophenols with Ni/Fe bimetallic particles*. Environmental Technology 28, (2007) 583-93.

Kopinke, F.D., Mackenzie, K., Köhler, R. *Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/ γ -alumina*. Applied Catalysis B: Environmental 44, (2003) 15-24.

Kopinke, F.D., Mackenzie, K., Köhler, R., Georgi, R. *Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts*. Applied Catalysis A: General 271, (2004) 119-28.

Kovenklioglu, S., Cao, Z., Shah, D., Farrauto, R.J., Balko, E.N. *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. AIChE Journal 38, (1992) 1003-12.

Koyama, O., Kamagata, Y., Nakamura, K. *Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge*. Water Research 28, (1994) 885-99.

Krishnankutty, N., Vannice, M.A. *The effect of pretreatment on Pd/C catalysts. I. Adsorption and absorption properties*. Journal of Catalysis 155, (1995) 312-26.

Kroll, M., Blau, W.J., Grandjean, D., Benfield, R.E., Luis, F., Paulus, P.M., de Jongh, L.J. *Magnetic properties of ferromagnetic nanowires embedded in nanoporous alumina membranes*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 249, (2002) 241-45.

Kündig, W., Bömmel, H., Constabaris, G., Lidquist, R.H. *Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with Mössbauer effect*. Physical Review 142, (1966) 327-33.

Kwan, W., Voelker, B.M. *Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems*. Environmental Science & Technology 37, (2003) 1150-58.

Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J. *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent*. Water Research 33, (1999) 2110-18.

Lambert, S., Ferauche, F., Brasseur, A., Pirard, J.P., Heinrichs, B. *Pd-Ag/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene*. Catalysis Today 100, (2005) 283-89.

Lang, L., Wang, Q., Xing, J., Zhang, B., Liu, H. *Preparation of magnetic γ -Al₂O₃ supported palladium catalyst for hydrogenation of nitrobenzene*. American Institute of Chemical Engineers Journal 54, (2008) 2303-09.

Lang, Y., Jianmin, X., Juhua, Z., Qiaoqiao, W., Huizhou, L. *Catalytic activity of palladium supported on magnetic γ -Al₂O₃ nanocomposites for nitrobenzene hydrogenation to aniline*. Chemistry 7, (2009) 631-36.

Latch, D.E., Baker, J.L., Stender, B.L., Vanoverbeke, J., Arnold, W.A., McNeill, K. *Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products*. Environmental Toxicology and Chemistry 24, (2005) 517-25.

Lee, D.S., Gloyna, E.F., Li, L. *Efficiency of H_2O_2 and O_2 in supercritical water oxidation of 2,4-dichlorophenol and acetic acid*. Journal of Supercritical Fluids 3, (1990) 249-56.

Lee, J., Jin, S., Hwang, Y., Park, G.J., Park, H.M., Hyeon, T. *Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods*. Carbon 43, (2005) 2536-43.

Lee, S., Oh, J., Park, Y. *Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide*. Bulletin of the Korean Chemical Society 27, (2006) 489-94.

Lee, J.H., Son, S.H., Viet, T.T., Lee, C.H. *Decomposition of 2-chlorophenol by supercritical water oxidation with zirconium corrosion*. Korean Journal of Chemical Engineering 26, (2009) 398-402.

Lesback, M.E., Anderson, A.D., De Graeve, G.M., Bergman, H.L. *Comparison of bacterial luminescence and fish bioassay results for fossil-fuel process waters and phenolic constituents*. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fourth Conference, (1981) 348-56.

Ley 10/93, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales a la red de saneamiento de la Comunidad Autónoma de Madrid.

Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.

Li, R., Seville, P.E., Szmukler, D. *2-chlorophenol oxidation in supercritical water: global kinetics and reaction products*. AIChE Journal 39, (1993) 2388-92.

Li, Z., Wu, M., Jiao, Z., Bao, B., Lu, S. *Extraction of phenol from wastewater by N-octyl-pyrrolidine*. Journal of Hazardous Materials B114, (2004) 111-14.

Lien, H.L., Zhang, W.X. *Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: catalytic effects of palladium on hydrodechlorination*. Applied Catalysis B: Environmental 77, (2007) 110-16.

Lin, S.H., Juang, R.S. *Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review*. Journal of Environmental Management 90, (2009) 1336-49.

Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S. *Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol*. Chemosphere 30, (1995) 9-20.

Liu, Y., Yang, F., Yue, P.L., Chen, G. *Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron*. Water Research 35, (2001) 1887-90.

Long, G.J. *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*. Vol. 1. Plenum Press, New York, 1984.

López, E., Ordóñez, S., Díez, F. *Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride*. Applied Catalysis B: Environmental 62, (2006) 57-65.

López, E., Ordóñez, S., Díez, F. *Inhibition effects of organosulphur compounds on the hydrodechlorination of tetrachloroethylene over Pd/Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Today 84, (2003) 121-27.

López, R., Núñez, O., Morales, F., Calderón, C., Liewald, W. *Application of advanced oxidation systems in the treatment of residual waters in the petroleum industry (Fenton system)*. Acta científica venezolana 50, (1999) 75-80.

Lowry, G., Reinhard, M. *Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas*. Environmental Science & Technology 33, (1999) 1905-10.

Lowry, G., Reinhard, M. *Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control and oxidative catalyst regeneration*. Environmental Science & Technology 34, (2000) 3217-23.

Lu, M.C., Chen, J.N., Huang, H.H. *Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide*. Chemosphere 46, (2002) 131-36.

Luck, F. *Wet air oxidation: past, present and future*. Catalysis Today 53, (1999) 81-91.

Lücking, F., Köser, H., Jank, M., Ritter, A. *Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution*. Water Research 32, (1998) 2607-14.

Maloney, S.W., Manem, J., Mallevalle, J., Flessinger, F. *Transformation of trace organic compounds in drinking water by enzymatic oxidative coupling*. Environmental Science & Technology 20, (1986) 249-53.

Mantzavinos, D., Sahibzada, M., Livingston, A.G., Metcalfe, I.S., Hellgardt, K. *Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment*. Catalysis Today 53, (1999) 93-106.

Manual para la gestión de vertidos. Autorización de vertido. Ministerio de Medio Ambiente (2007).

Martínez, F., Melero, J.A., Botas, J.A., Pariente, M.I., Molina, R. *Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 extruded catalyst in a fixed-bed reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research 46, (2007) 4396-405.

Mackenzie, K., Frenzel, H., Kopinke, F. *Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: reaction rates and surfaces competition*. Applied Catalysis B: Environmental 63, (2006) 161-67.

Majumder, P.S., Gupta, S.K. *Removal of chlorophenols in sequential anaerobic-aerobic reactors*. Bioresource Technology 98, (2007) 118-29.

Martino, M., Rosal, R., Sastre, H., Díez, H. *Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloroethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfide Ni/Mo- γ -alumina catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 20, (1999) 301-07.

Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M. *Catalytic abatement of water pollutants*. Industrial & Engineering Chemistry Research 37, (1998) 309-26.

Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M. *Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants*. Catalysis Today 75, (2002) 63-67.

Materna, K., Goralska, E., Sobczynska, A., Szymanowski, J. *Recovery of various phenols and phenylamines by micellar enhanced ultrafiltration and cloud point separation*. Green Chemistry 6, (2004) 176-82.

Matsuura, T., Sourirajan, S. *Reverse osmosis separation of phenols in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes*. Journal of Applied Polymer Science 16, (1972) 2351-554.

McNab, W.W., Ruiz, R. *Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatics using electrolytically-generated hydrogen*. Chemosphere 37, (1998) 925-36.

McNab, W.W., Ruiz, R., Reinhard, M. *In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: testing and operational experiences*. Environmental Science & Technology 34, (2000) 149-53.

Melero, J.A., Calleja, G., Martínez, F., Molina, R., Lázár, K. *Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated Fe₂O₃-SiO₂ amorphous xerogels: role of iron species in Fenton-like processes*. Microporous and Mesoporous Materials 74, (2004) 11-21.

Mengual, J.I., Khayet, M., Godino, M.P. *Tratamiento de aguas mediante técnicas de membrana*. Ingeniería Química, (2005) 184-95.

Mijangos, F., Varona, F., Villota, N. *Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent*. Environmental Science & Technology 40, (2006) 5538-43.

Mohn, W.W., Tiedje, J.M. *Microbial reductive dehalogenation*. Microbiology and Molecular Biology Reviews 56, (1992) 482-507.

Modell, M. *Supercritical water oxidation*. Standark Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. Sec. 8.11. Freeman, H.M., McGraw-Hill, New York, (1989).

Molina, C.B., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. *Pd-Al pillared clays as catalysts for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase*. Journal of Hazardous Materials 172, (2009) 214-23.

Molina, C.B., Pizarro, A.H., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. *Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Rh-Al pillared clays*. Chemical Engineering Journal 160, (2010) 578-85.

Moreno-Andrade, I., Buitrón, G. *Performance of an optimally filled discontinuous bioreactor degrading 4-chlorophenol*. Water Science and Technology 57, (2008) 1991-97.

Mössbauer, R. *Nuclear resonance fluorescence of γ -radiation in iridium-191*. Zeitschrift für Physik 151, (1958) 124-43.

Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N. *A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water*. Water Research 29, (1995) 2434-39.

Munter, R. *Advanced oxidation processes – current status and prospects*. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry 50, (2001) 59-80.

Munter, R., Trapido, M., Veressinina, Y., Goi, A. *Cost effectiveness of ozonation and AOPs for aromatic compound removal from water: a preliminary study*. Ozone: Science and Engineering 28, (2006) 287-93.

Murcia, M.D., Gomez, M., Gomez, E., Gomez, J.L., Christofi, N. *Comparison of different advanced oxidation processes for degrading 4-chlorophenol*. World Academy of Science, Engineering and Technology 55, (2009) 249-53.

Murena, F., Gioia, F. *Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures*. Applied Catalysis A: General 271, (2004) 145-51.

Neyens, E., Baeyens, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials B98, (2003) 33-50.

Nguyen, T.D., Phan, N.H., Do, M.H., Ngo, K.T. *Magnetic Fe_2MO_4 (M: Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange*. Journal of Hazardous Materials 185, (2011) 653-61.

Norma ISO 11348-3:1998. Calidad del agua. Determinación del efecto inhibidor de muestras de agua sobre la luminiscencia de *Vibrio fischeri* (Ensayo de bacterias luminiscentes). Parte 3: Método utilizando bacterias liofilizadas. (Octubre, 1999).

NPI, Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities. www.npi.gov.au/substances/factsheets.html

Oliveira, R., Almeida, M.F., Santos, L., Madeira, L.M. *Experimental design of 2,4-dichlorophenol oxidation by Fenton's reaction*. Industrial & Engineering Chemistry Research 45, (2006) 1266-76.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review*. Science of the Total Environment 409, (2011) 4141-66.

Orden Ministerial 11/5/88, sobre características básicas que deben ser mantenidas en las corrientes de agua superficiales cuando sean destinadas a la producción de agua potable.

Orden Ministerial 16/12/88, relativa a los métodos y frecuencias de análisis o de inspección de las aguas continentales que requieren protección o mejora para el desarrollo de la vida piscícola.

Ordóñez, G.S. *Hidrodecloración catalítica de compuestos alifáticos clorados*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo (2000).

Ordóñez, S., Sastre, H., Díez, F.V. *Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over Pd/Al₂O₃: influence of process conditions and stability*. Applied Catalysis B: Environmental 40, (2003) 119-30.

Ordóñez, S., Sastre, H., Díez, F.V. *Characterisation and deactivation studies of sulfide red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene*. Applied Catalysis B: Environmental 29, (2001) 263-73.

Ortiz de la Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E. *Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions*. Applied Catalysis B: Environmental 95, (2010a) 1-13.

Ortiz de la Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E. *Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms*. Applied Catalysis B: Environmental 95, (2010b) 14-25.

Paasivirta, J., Sarkka, J., Leskijarvi, T., Roos, A. *Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains*. Chemosphere 9, (1980) 441-56.

Padilla, B., Díez, F.V., Ordóñez, S. *Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados*. Ingeniería del Agua 12, (2005) 361-75.

Padrtova, R.R., Marsalek, B., Holoubek, I. *Evaluation of alternative and standard toxicity assays for screening of environmental samples: selection of an optimal test battery*. Chemosphere 37, (1998) 495-507.

Palma, M.S.A., Paiva, J.L., Zilli, M., Converti, A. *Batch phenol removal methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 46, (2007) 764-68.

Park, T.J., Lee, K.H., Jung, E.J., King, C.W. *Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation*. Water Science and Technology 39, (1999) 189-92.

Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S. *A review on advantages of implementing luminiscence inhibition test (Vibrio fischeri) for acute toxicity prediction of chemicals*. Environment International 32, (2006) 265-68.

Papadopoulos, A.E., Fatta, D., Loizidou, M. *Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load*. Journal of Hazardous Materials 146, (2007) 558-63.

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental 47, (2004) 219-56.

Perathoner, S., Centi, G. *Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams*. Topics in Catalysis 33, (2005) 207-24.

Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J.A., Doménech, X., Peral, J. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Applied Catalysis B: Environmental 36, (2002) 63-74.

Pérez-Moya, M., Graells, M., del Valle, L.J., Centelles, E., Mansilla, H.D. *Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: multivariate analysis and toxicity monitoring*. Catalysis Today 124, (2007) 163-71.

Perrone, L., Prati, L., Rossi, M. *Removal of chlorinated organic compounds from water by catalytic dehydrohalogenation*. Applied Catalysis B: Environmental 15, (1998) 241-46.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A. *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 36, (2006) 1-84.

Pliego, G., Zazo, J.A., Blasco, S., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. *Treatment of highly polluted hazardous industrial wastewaters by combined coagulation-adsorption and high-temperature Fenton oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research 51, (2012) 2888-96.

Poerschmann, J., Trommler, U., Górecki, T., Kopinke, F.D. *Formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and benzofurans as a result of Fenton-driven oxidation of 2-chlorophenol*. Chemosphere 75, (2009) 772-80.

Poerschmann, J., Trommler, U. *Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent - Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation*. Journal of Chromatography A 1216, (2009) 5570-79.

Pozan, G.S., Boz, I. *Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts*. Journal of Hazardous Materials B136, (2006) 917-21.

Pliego, G. *Intensificación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2012).

Primer Informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: Agua para todos, agua para la vida, (2003).

Puyol, D. *Biodegradación anaerobia de clorofenoles en aguas residuales*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2010).

PRTR-Europa. The European Pollutant Release and Transfer Register. <http://prtr.ec.europa.eu/>

Qin, J., Zhang, Q., Chuang, K.T. *Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 29 (2001) 115-23.

Qureshi, A.A., Flood, K.W., Thompson, S.R., Janhurst, S.M., Innis, C.S., Kokosh, D.A. *Comparison of a luminescent bacterial test with other bioassays for determining toxicity of pure compounds and complex effluents*. Toxicology and Hazard Assessment: Fifth Conference, (1982) 179-95.

Radhika, M., Palanivelu, K. *Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent – Kinetics and isotherm analysis*. Journal of Hazardous Materials B138, (2006) 116-24.

Raja, P., Bozzi, A., Jardim, W.F., Mascolo, G., Renganathan, R., Kiwi, J. *Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol*. Applied Catalysis B: Environmental 59, (2005) 249-57.

Real Decreto 927/1988, de 29 de julio de 1988, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración pública del agua y de la Planificación Hidrológica, en desarrollo de los títulos II y III de la Ley 29/1985, de Aguas.

Real Decreto 38/1989, de 13 de enero, por el cual se establecen normas sobre la calidad de las aguas para la cría de moluscos.

Real Decreto 1541/1994, de 8 de julio, por el que se modifica el anexo número 1 del Reglamento de la Administración pública del agua y de la planificación hidrológica, aprobado por el Real Decreto 927/1988.

Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre de 1995, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Real Decreto legislativo 1/2001, de 20 de julio de 2001, por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Aguas.

Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

Rey, A., Faraldos, M., Casas, J.A., Zazo, J.A. Bahamonde, A., Rodriguez, J.J. *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface*. Applied Catalysis B: Environmental 86, (2009) 69-77.

Rey, A. *Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno*. Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid (2010).

Ribo, J.M., Kaiser, K.L.E. *Effects of selected chemicals to photoluminescent bacteria and their correlations with acute and sublethal effects on other organisms*. Chemosphere 12, (1983) 1421-42.

Ribo, J.M., Rogers, F. *Toxicity of mixtures of aquatic contaminants using the luminescent bacteria bioassay*. Toxicology Letters 5, (1990) 135-52.

Robbins, L.A., Mich, M. *Method of removing contaminants from water*. United States Patent, 39073 (1979).

Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., Sanz, J.M. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Informe de vigilancia tecnológica VT2. Madrid (2006).

Rodríguez-Reinoso, F. *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon 36, (1998) 159-75.

Roy, H.M., Wai, C.M., Yuan, T., Kim, J.K., Marshall, W.D. *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions*. Applied Catalysis A: General 271, (2004) 137-43.

- Ryu, J. *Formation of chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, dienzofurans, benzenes, benzoquinones and perchloroethylenes from phenols in oxidative and copper (II) chloride-catalyzed thermal process*. Chemosphere 71, (2008) 1100-09.
- San Sebastián, N., Fíguls, J., Font, X., Sánchez, A. *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent*. Journal of Hazardous Materials B101, (2003) 315-22.
- Santos, V.P., Pereira, M.F.R., Faria, P.C.C., Órfao, J.J.M. *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*. Journal of Hazardous Materials 162, (2009) 736-42.
- Sahinkaya, E., Dilek, F.B. *Biodegradation of 4-CP and 2,4-DCP mixture in a rotating biological contactor (RBC)*. Biochemical Engineering Journal 31, (2006) 141-47.
- Saritha, P., Raj, D.S.S., Aparna, C., Laxmi, P.N.V., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y. *Degradative oxidation of 2,4,6-trichlorophenol using advanced oxidation processes – A comparative study*. Water, Air & Soil Pollution 200, (2009) 169-79.
- Scherrer, P. *Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 2, (1918) 96-100.
- Schreier, C.G., Reinhard, M. *Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water*. Chemosphere 31, (1995) 3475-87.
- Schüth, C., Reinhard, M. *Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatics compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water*. Applied Catalysis B: Environmental 18, (1998) 215-21.
- Schüth, C., Disser, S., Schüth, F., Reinhard, M. *Tailoring catalysts for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater*. Applied Catalysis B: Environmental 28, (2000) 147-52.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W. *Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent*. Environmental Science & Technology 25, (1991) 777-82.

Shang, N.C., Yu, Y.H., Ma, H.W., Chang, C.H., Liou, M.L. *Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of mono-chlorophenols*. Journal of Environmental Management 78, (2006) 216-22.

Shao, Y., Xu, Z., Wan, H., Wan, Y., Chen, H., Zhen, S., Zhu, D. *Enhanced liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over mesoporous carbon supported Pd catalysts*. Catalysis Communications 12, (2011) 1405-09.

Shin, E.J., Keane, M.A. *Detoxification of dichlorophenols by catalytic hydrodechlorination using a nickel/silica catalyst*. Chemical Engineering Science 54, (1999) 1109-20.

Shindler, Y., Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M. *Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon*. Industrial & Engineering Chemistry Research 40, (2001) 3301-08.

Shukla, P., Wang S., Sun, H., Ang, H.M., Tadé, M. *Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂*. Chemical Engineering Journal 164, (2010) 255-60.

Shumway, D.L., Palensky, J.R. *Impairment of the flavour of fish by water pollutants*. EPA-R3-73-010 (1973).

Sievers, M. *Advanced oxidation processes*. Treatise on Water Science 4, (2011) 377-408.

Simagina, V., Likholobov, V., Bergeret, G., Gimenez, M.T., Renouprez, A. *Catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene on carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 40, (2003) 293-304.

Somasundaram, L., Coats, J.R., Racke, K.D., Stahr, H.M. *Application of the Microtox system to assess the toxicity of pesticides and their hydrolysis metabolites*. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology 44, (1990) 254-59.

Son, S.H., Lee, J.H., Lee, C.H. *Corrosion phenomena of alloys by subcritical and supercritical water oxidation of 2-chlorophenol*. Journal of Supercritical Fluids 44, (2008) 370-78.

Speece, R. Drexel University, Pittsburgh, PA, private communication (1987).

- Streat, M., Patrick, J.W., Pérez, M.J. *Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons*. Water Research 29, (1995) 467-72.
- Suárez-Ojeda, M.E., Fabregat, A., Stüber, F., Fortuny, A., Carrera, J., Font, J. *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement*. Chemical Engineering Journal 132, (2007) 105-15.
- Sun, Z., Takahashi, F., Odaka, Y., Fukushi, K., Oshima, Y., Yamamoto, K. *Effects of potassium alkalis and sodium alkalis in the dechlorination of o-chlorophenol in supercritical water*. Chemosphere 66, (2007) 151-57.
- Suty, H., De Traversay, C., Cost, M. *Applications of advanced oxidation processes: present and future*. Water Science and Technology 49, (2004) 227-33.
- Sze, M.F.F., McKay, G. *An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal*. Environmental Pollution 158, (2010) 1669-74.
- Sze, M.F.F., McKay, G. *Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns*. Water Research 46, (2012) 700-10.
- Talukdar, A.K., Bhattacharyya, K.G. *Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts*. Applied Catalysis A: General 96, (1993) 229-39.
- Tambosi, J.L., Di Domenico, M., Schirmer, W.N., Jose, H.J., Moreire, R.F.P.M. *Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81, (2006) 1426-32.
- Tang, W.Z. *The effect of chlorine position of chlorinated phenols on their dechlorination kinetics by Fenton's reagent*. Waste Management 15, (1995) 615-22.
- Tang, W.Z., Huang, C.P. *Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent*. Chemosphere 33, (1996a) 1621-35.
- Tang, W.Z., Huang, C.P. *2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent*. Environmental Technology 17, (1996b) 1371-78.

Tekin, H.B.O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetis, U. *Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater*. Journal of Hazardous Materials 136, (2006) 258-65.

Tercer Informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: El agua en un mundo en cambio, (2009).

Tokuz, R.Y. *Biotreatment of hazardous organic wastes using rotating biological contactors*. Environmental Progress 10, (1991) 198-204.

Tseng, R., Wu, K., Wu, F., Juang, R. *Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons*. Journal of Environmental Management 91, (2010) 2208-14.

Ukisu, Y., Kameoka, S., Miyadera, T. *Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use*. Applied Catalysis B: Environmental 27, (2000) 97-104.

Ukisu, Y., Miyadera, T. *Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution*. Applied Catalysis A: General 271, (2004) 165-70.

Vaidya, P.D., Mahajani, V.V. *Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 51, (2004) 21-31.

Vargas, A., Soto, G., Moreno, J., Buitrón, G. *Observed based time-optimal control of fan aerobic SBR for chemicals and petrochemical wastewater treatment*. Water Science and Technology 42, (2000) 163-70.

Vázquez, A.J., Damborenea, J.J. *Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, Textos Universitarios CSIC (2001).

Volkov, V.V., Petrova, I.V., Lebedeva, V.I., Roldughin, V.I., Tereshchenko, G.F. *Palladium-loaded polymeric membranes for hydrogenation in catalytic membrane reactors. Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection* (eds. Basile, A., Galluci, F.), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2011).

Von Oettingen, W.F. *Phenol and its derivatives: the relation between their chemical constitution and their effect on the organism*. National Institute Health Bulletin (1949) 190-93.

Wang, S.L., Tzou, Y.M., Lu, Y.H., Sheng, G. *Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw based carbon*. Journal of Hazardous Materials 147, (2007) 313-18.

Wang, S., Yang, B., Zhang, T., Yu, G., Deng, S., Huang, J. *Catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol in an aqueous solution with Pd/Ni catalyst and formic acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, (2010) 4561-65.

Wei, J., Xu, X., Liu, Y., Wang, D. *Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: reaction pathway and some experimental parameters*. Water Research 40, (2006) 348-54.

Wiater-Protas, I., Louw, R. *Gas-phase chemistry of chlorinated phenols – Formation of dibenzofurans and dibenzodioxins in slow combustion*. European Journal of Organic Chemistry, (2001) 3945-52.

Williams, M., Deshmukh, R., Bhattacharyya, D. *Separation of hazardous organics by reverse osmosis membranes*. Environmental Progress 9, (1990) 118-25.

Williams, M.E., Hestekin, J.A., Smothers, C.N., Bhattacharyya, D. *Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification*. Industrial & Engineering Chemistry Research 38, (1999) 3683-95.

Witonska, I., Królak, A., Karski, S. *Bi modified Pd/support (SiO_2 , Al_2O_3) catalysts for hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 331, (2010) 21-28.

World Resources Institute, New York, Oxford (1994).

Wu, W., Xu, J., Ohnishi, R. *Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions*. Applied Catalysis B: Environmental 60, (2005) 129-37.

Xia, C., Xu, J., Wu, W., Liang, X. *Pd/C-Catalized hidrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure*. Catalysis Communications 5, (2004) 383-86.

Xia, C., Liu, Y., Xu, J., Yu, J., Qin, W., Liang, X. *Catalytic hydrodechlorination reactivity of monochlorophenols in aqueous solutions over palladium/carbon catalyst*. Catalysis Communications 10, (2009a) 456-58.

Xia, C., Liu, Y., Zhou, S., Yang, C., Liu, S., Xu, J., Yu, J., Chen, J., Xinmiao, L. *The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: a promising approach to practical use in wastewater*. Journal of Hazardous Materials 169, (2009b) 1029-33.

Xu, L., Wang, J. *Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles*. Applied Catalysis B: Environmental 123-124, (2012) 117-26.

Yalfani, M.S., Georgi, A., Contreras, S., Medina, F., Kopinke, F.D. *Chlorophenol degradation using a one-pot reduction-oxidation process*. Applied Catalysis B: Environmental 104, (2011) 161-68.

Yamashita, T., Hayes, P. *Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials*. Applied Surface Science 254, (2008) 2441-49.

Yang, H.H., Eckert, C.A. *Homogeneous catalysis in the oxidation of p-chlorophenol in supercritical water*. Industrial & Engineering Chemistry Research 27, (1998) 2009-14.

Yuan, G., Keane, M.A. *Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support*. Catalysis Today 88, (2003a) 27-36.

Yuan, G., Keane, M.A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations*. Chemical Engineering Science 58, (2003b) 257-67.

Yuan, G., Keane, M.A. *Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al_2O_3 and Pd/C* . Journal of Catalysis 225, (2004) 510-22.

Yuan, G., Keane, M.A. *Aqueous-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: reaction under controlled pH*. Industrial & Engineering Chemistry Research 46, (2007) 705-15.

Zahoor, M., Mahramanlioglu, M. *Removal of phenolic substances from water by adsorption and adsorption-ultrafiltration*. Separation Science and Technology 46, (2011) 1482-94.

Zazo, J.A. *Oxidación de Fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).

Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. *Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent*. Environmental Science & Technology 39, (2005) 9295-302.

Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 65, (2006) 261-68.

Zazo, J.A., Casas, J.A., Molina, C.B., Quintanilla, A., Rodriguez, J.J. *Evolution of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water*. Environmental Science & Technology 41, (2007) 7164-70.

Zazo, J.A., Blasco, S., Casas, J.A., Molina, C.B., Rodriguez, J.J. *The role of pressure and temperature in phenol oxidation by Fenton Reagent*. AOP 5 Advanced Oxidation Processes, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. Berlín, Alemania, (2009a).

Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. *Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution*. A kinetic study. Water Research 43, (2009) 4063-69.

Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. *Intensification of the Fenton process by increasing the temperature*. Industrial & Engineering Chemistry Research 50, (2011) 866-70.

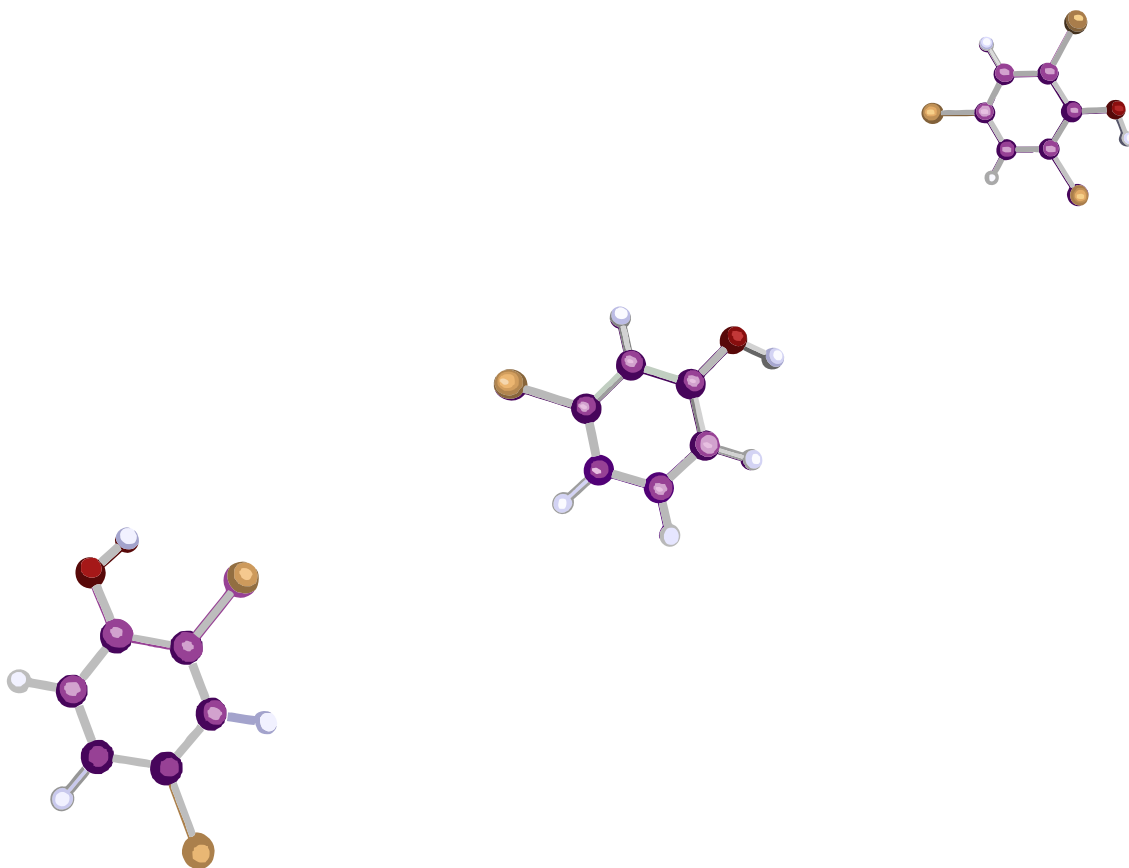
Zhang, Z., Shen, Q., Cissoko, N., Wo, J., Xu, X. *Catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe bimetallic nanoparticles in the presence of humic acid.* Journal of Hazardous Materials 182, (2010) 252-58.

Zhou, T., Li, Y., Ji, J. Wong, F.S., Lu, X. *Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: kinetic, pathway and effect factors.* Separation and Purification Technology 62, (2008) 551-58.

Zhou, T., Li, Y., Lim, T.T. *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism.* Separation and Purification Technology 76, (2010) 206-14.

Zimbron, J.A., Reardon, K.F. *Fenton's oxidation of pentachlorophenol.* Water Research 43, (2009) 1831-40.

Zinovyev, S.S., Perosa, A., Tundo, P. *Liquid-phase and multiphase hydrodehalogenation of halobenzenes over Pd/C: reaction selectivity and inhibition/promotion effects by the quaternary salt.* Journal of Catalysis 226, (2004) 9-15.

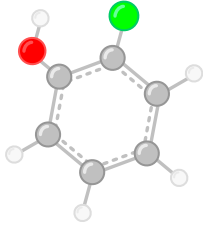
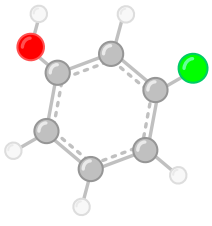
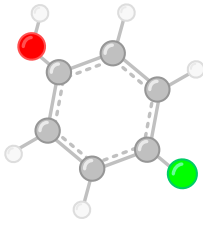


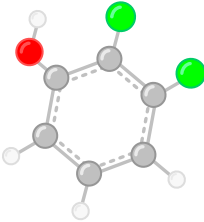
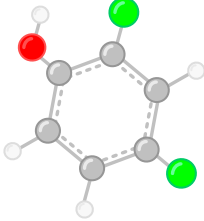
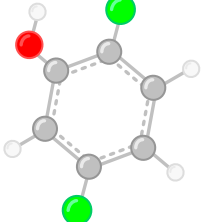
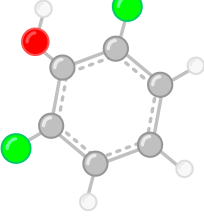
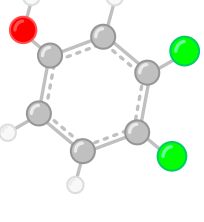
Anexo I

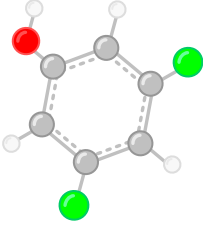


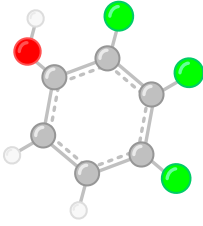
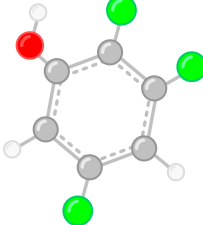
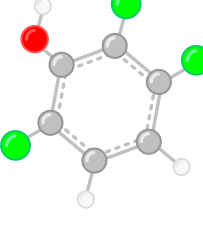
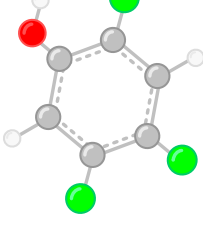
ANEXO

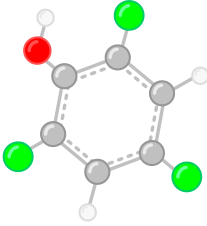
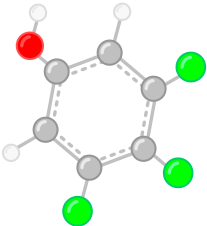
Estructura y propiedades físico-químicas de los clorofenoles

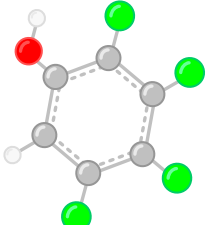
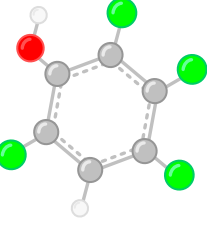
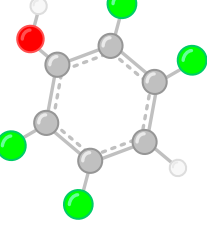
Monoclorofenol	Características	Valor
	Nombre	2-clorofenol
	Sinónimos	2-CP; <i>o</i> -clorofenol; 2-cloro-1-hidroxibenceno; 2-hidroxiclorobenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₅ ClO
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	128,56
	Punto de ebullición (°C)	174,9
	Punto de fusión (°C)	9,8
	Densidad (g·cm ⁻³)	1,24
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	11,3
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	2,53
	pK	8,48
	Nombre	3-clorofenol
	Sinónimos	3-CP; <i>m</i> -clorofenol; 3-cloro-1-hidroxibenceno; 3-hidroxiclorobenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₅ ClO
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	128,56
	Punto de ebullición (°C)	214
	Punto de fusión (°C)	33,5
	Densidad (g·cm ⁻³)	1,22
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	26
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,125
	pK	9,08
	Nombre	4-clorofenol
	Sinónimos	4-CP; <i>p</i> -clorofenol; 4-cloro-1-hidroxibenceno; 4-hidroxiclorobenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₅ ClO
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	128,56
	Punto de ebullición (°C)	217
	Punto de fusión (°C)	40,00
	Densidad (g·cm ⁻³)	1,26
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	24
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,089
	pK	9,42
	Coefficiente de reparto octanol/agua	2,39 log Pow

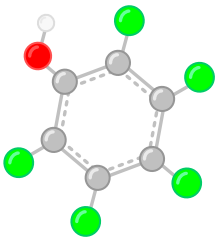
Diclorofenol	Características	Valor
	Nombre	2,3-diclorofenol
	Sinónimos	2,3-DCP; 1-hidroxi-2,3-diclorobenceno; 2,3-diclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	163,00
	Punto de ebullición (°C)	206
	Punto de fusión (°C)	58
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	3,6
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,058
	pK	7,7
	Coefficiente de reparto octanol/agua	2,84 log Pow
	Nombre	2,4-diclorofenol
	Sinónimos	2,4-DCP; Isobac; 1-hidroxi-2,4-diclorobenceno; 2,4-diclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	163,00
	Punto de ebullición (°C)	210
	Punto de fusión (°C)	45
	Densidad (g·cm ⁻³)	1,38
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	4,5
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,09
	pK	8,48
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,06 log Pow
	Nombre	2,5-diclorofenol
	Sinónimos	2,5-DCP; 1-hidroxi-2,5-diclorobenceno; 2,5-diclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	163,00
	Punto de ebullición (°C)	211
	Punto de fusión (°C)	59
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	2
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,0562
	pK	7,51
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,06 log Pow
	Nombre	2,6-diclorofenol
	Sinónimos	2,6-DCP; 1-hidroxi-2,6-diclorobenceno; 2,6-diclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	163,00
	Punto de ebullición (°C)	220
	Punto de fusión (°C)	68
	Densidad (g·cm ⁻³)	1,65
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	1,9
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,033
	pK	6,79
	Coefficiente de reparto octanol/agua	2,75 log Pow
	Nombre	3,4-diclorofenol
	Sinónimos	3,4-DCP; Isobac; 1-hidroxi-3,4-diclorobenceno; 3,4-diclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	163,00
	Punto de ebullición (°C)	253
	Punto de fusión (°C)	68
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	9,26
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,0173
	pK	8,63
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,33 log Pow

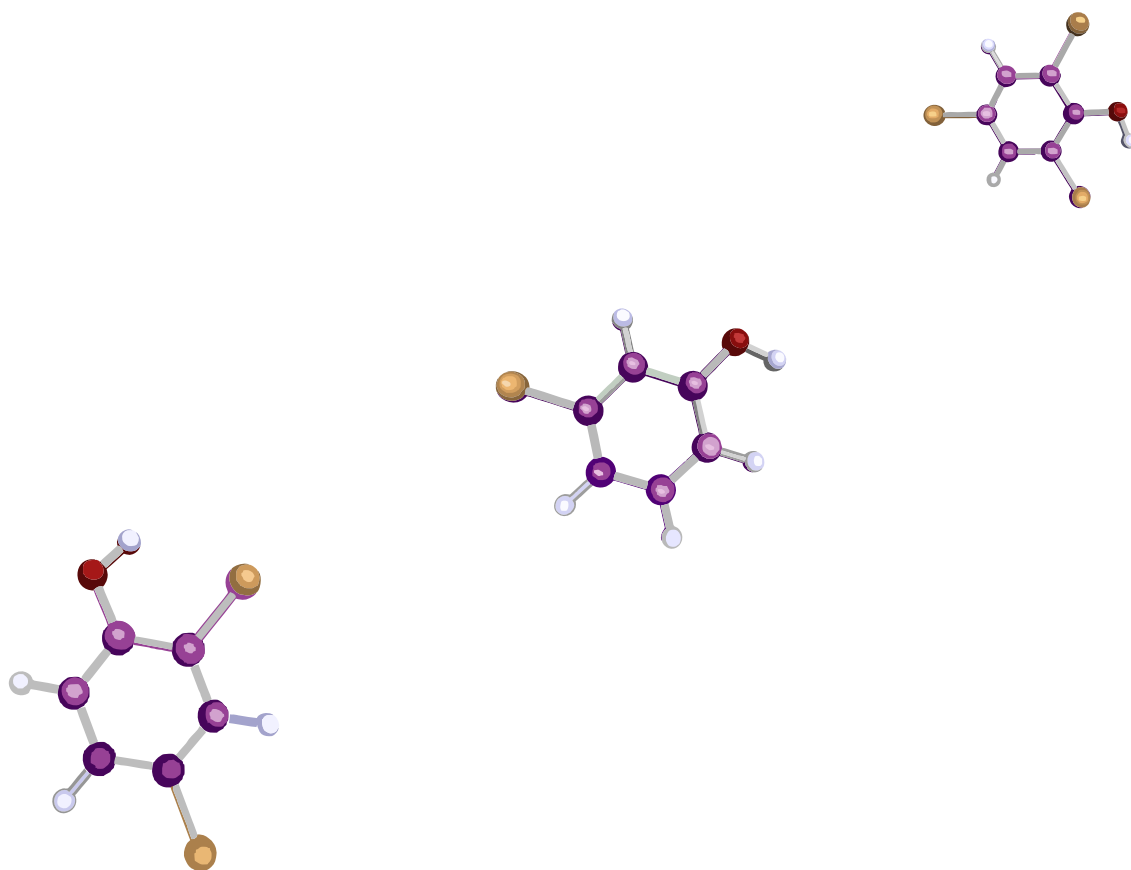
Diclorofenol	Características	Valor
	Nombre	3,5-diclorofenol
	Sinónimos	3,5-DCP; 1-hidroxi-3,5-diclorobenceno; 3,5-diclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_4Cl_2O$
	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	163,00
	Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	233
	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	68,00
	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	1,20
	Solubilidad en agua ($g \cdot L^{-1}$) a 25 $^{\circ}C$	5,38
	Presión de vapor (mmHg) a 25 $^{\circ}C$	0,00842
	pK	8,19
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,62 log Pow

Triclorofenol	Características	Valor
	Nombre	2,3,4-triclorofenol
	Sinónimos	2,3,4-TCP; 2,3,4-triclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_3Cl_3O$
	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	197,45
	Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	ND
	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	83,5
	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	ND
	Solubilidad en agua ($g \cdot L^{-1}$) a 25 $^{\circ}C$	0,0975
	Presión de vapor (mmHg) a 25 $^{\circ}C$	0,00246
	pK	ND
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,8 log Pow
	Nombre	2,3,5-triclorofenol
	Sinónimos	2,3,5-TCP; 2,3,5-triclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_3Cl_3O$
	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	197,45
	Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	248
	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	62
	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	ND
	Solubilidad en agua ($g \cdot L^{-1}$) a 25 $^{\circ}C$	0,09
	Presión de vapor (mmHg) a 25 $^{\circ}C$	0,022
	pK	ND
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,84 log Pow
	Nombre	2,3,6-triclorofenol
	Sinónimos	2,3,6-TCP; 2,3,6-triclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_3Cl_3O$
	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	197,45
	Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	ND
	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	58
	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	ND
	Solubilidad en agua ($g \cdot L^{-1}$) a 25 $^{\circ}C$	0,45
	Presión de vapor (mmHg) a 25 $^{\circ}C$	0,00246
	pK	5,8
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,77 log Pow
	Nombre	2,4,5-triclorofenol
	Sinónimos	2,4,5-TCP; 2,4,5-triclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_3Cl_3O$
	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	197,45
	Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	247
	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	69
	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	1,49
	Solubilidad en agua ($g \cdot L^{-1}$) a 25 $^{\circ}C$	1,2
	Presión de vapor (mmHg) a 25 $^{\circ}C$	0,0075
	pK	7,00
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,72 log Pow

Triclorofenol	Características	Valor
	Nombre	2,4,6-triclorofenol
	Sinónimos	2,4,6-TCP; TCP; 2,4,6-triclorohidroxibenceno; fenaclor; Dowicide 2S; Dowicide 2S, omal
	Fórmula molecular	$C_6H_3Cl_3O$
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	197,45
	Punto de ebullición (°C)	246
	Punto de fusión (°C)	69
	Densidad (g·cm ⁻³)	1,48
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	0,8
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,008
	pK	6,10
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,69 log Pow
	Nombre	3,4,5-triclorofenol
	Sinónimos	3,4,5-TCP; 3,4,5-triclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_3Cl_3O$
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	197,45
	Punto de ebullición (°C)	275
	Punto de fusión (°C)	101
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	0,065
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,00246
	pK	7,84
	Coefficiente de reparto octanol/agua	4,01 log Pow

Tetraclorofenol	Características	Valor
	Nombre	2,3,4,5-tetraclorofenol
	Sinónimos	2,3,4,5-TeCP; 2,3,4,5-tetraclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_2Cl_4O$
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	231,89
	Punto de ebullición (°C)	ND
	Punto de fusión (°C)	116,5
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	0,0287
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,000339
	pK	6,35
	Coefficiente de reparto octanol/agua	4,21 log Pow
	Nombre	2,3,4,6-tetraclorofenol
	Sinónimos	2,3,4,6-TeCP; 2,3,4,6-tetraclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_2Cl_4O$
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	231,89
	Punto de ebullición (°C)	150
	Punto de fusión (°C)	70
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	0,023
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,000666
	pK	5,22
	Coefficiente de reparto octanol/agua	4,45 log Pow
	Nombre	2,3,5,6-tetraclorofenol
	Sinónimos	2,3,5,6-TeCP; 2,3,5,6-tetraclorohidroxibenceno
	Fórmula molecular	$C_6H_2Cl_4O$
	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	231,89
	Punto de ebullición (°C)	ND
	Punto de fusión (°C)	115
	Densidad (g·cm ⁻³)	ND
	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) a 25 °C	0,0549
	Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0,000339
	pK	5,14
	Coefficiente de reparto octanol/agua	3,88 log Pow

Pentaclorofenol	Características	Valor
	Nombre	Pentaclorofenol
	Sinónimos	PCP; 2,3,4,5,6-pentaclorofenol
	Fórmula molecular	C_6HCl_5O
	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	266,34
	Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	309,5
	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	174
	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	1,978
	Solubilidad en agua ($g \cdot L^{-1}$) a $25^{\circ}C$	0,014
	Presión de vapor (mmHg) a $25^{\circ}C$	0,00011
	pK	4,7
	Coefficiente de reparto octanol/agua	5,12 log Pow



Anexo II



ANEXO

II

Análisis de los efluentes de oxidación Fenton mediante GC/MS

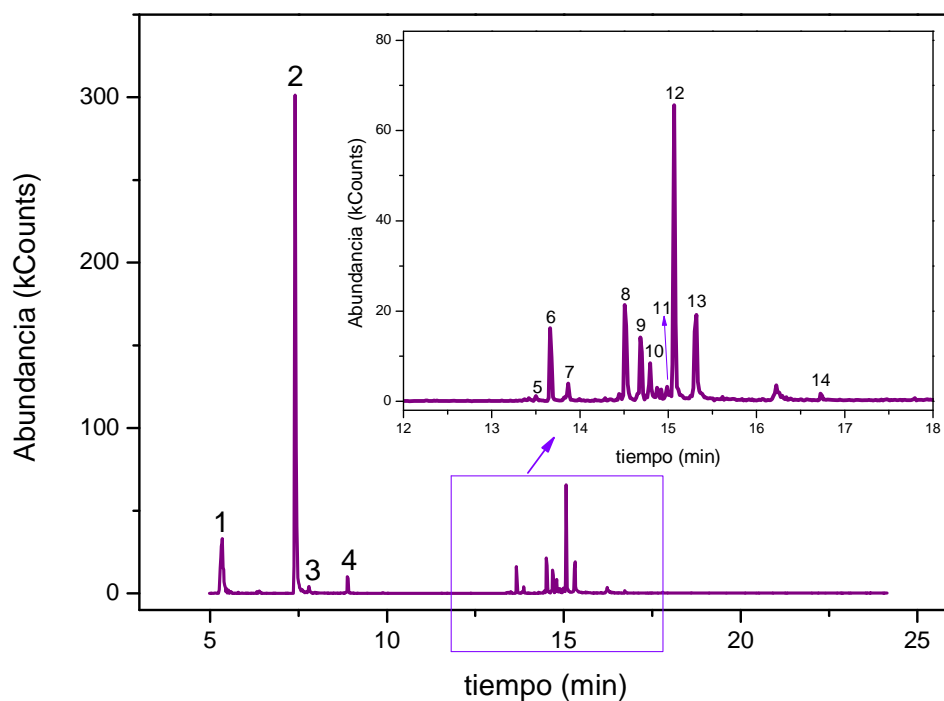


Figura AII.1. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 2-CP con reactivo Fenton ($[2\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

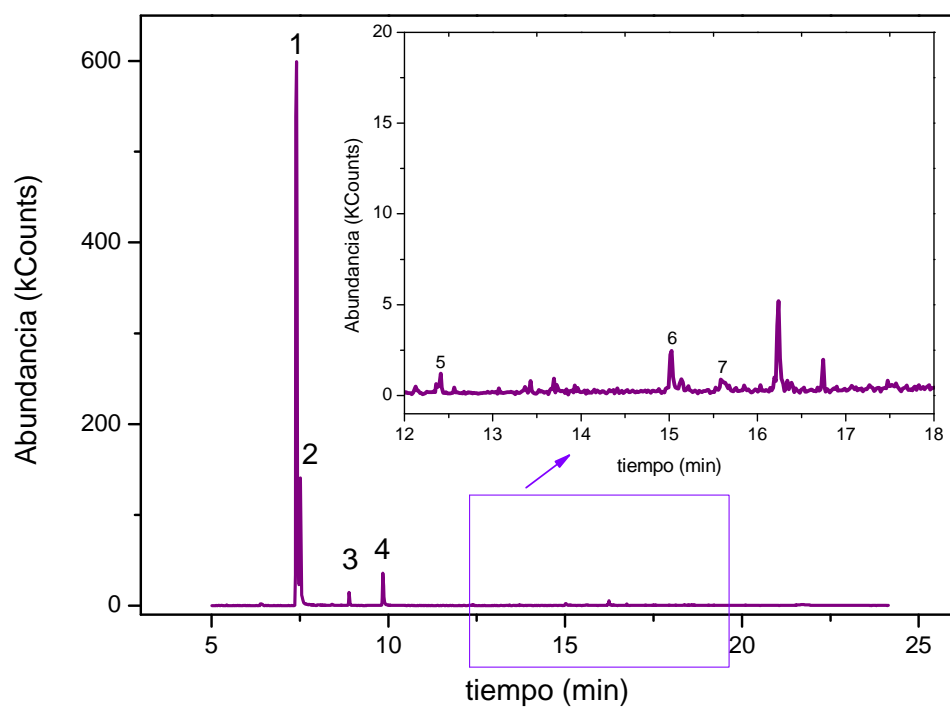


Figura AII.2. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 3-CP con reactivo Fenton ($[3\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

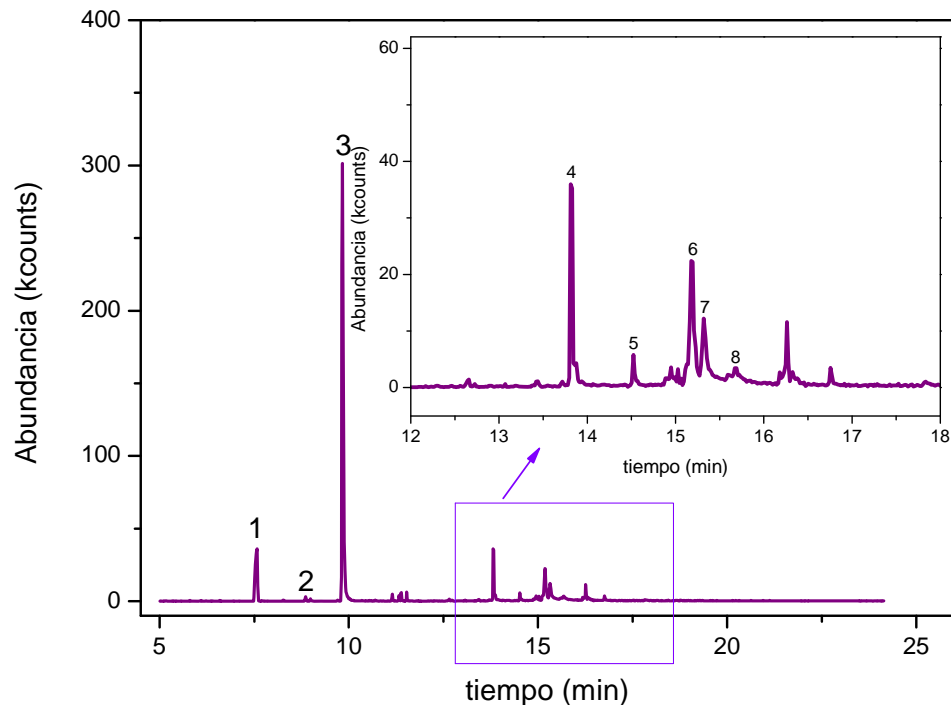


Figura AII.3. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 4-CP con reactivo Fenton ($[4\text{-CP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

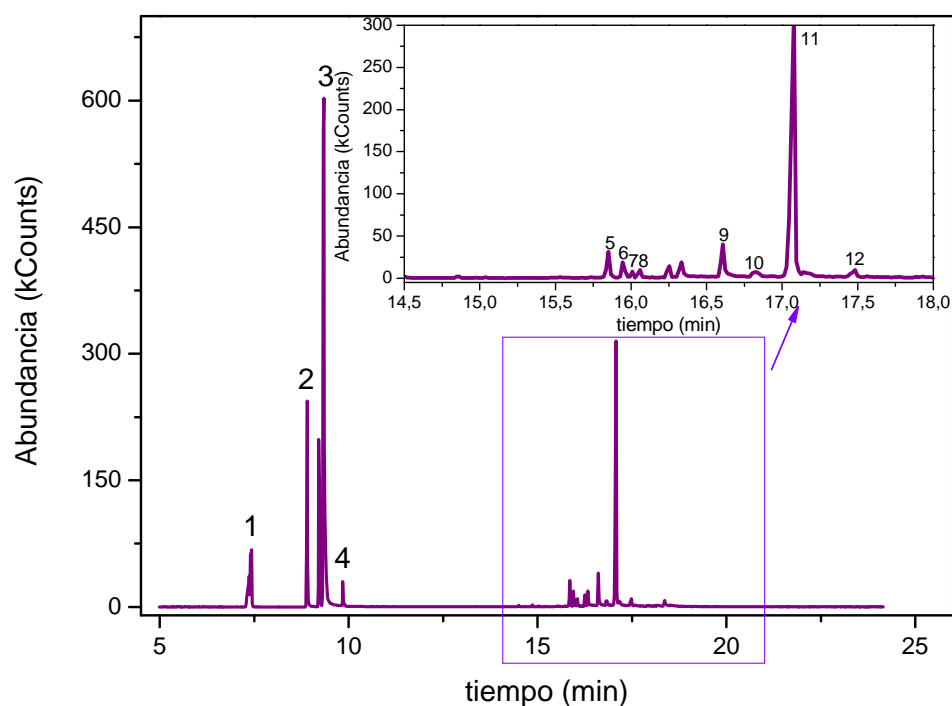


Figura AII.4. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 2,4-DCP con reactivo Fenton ($[2,4\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.012 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$).

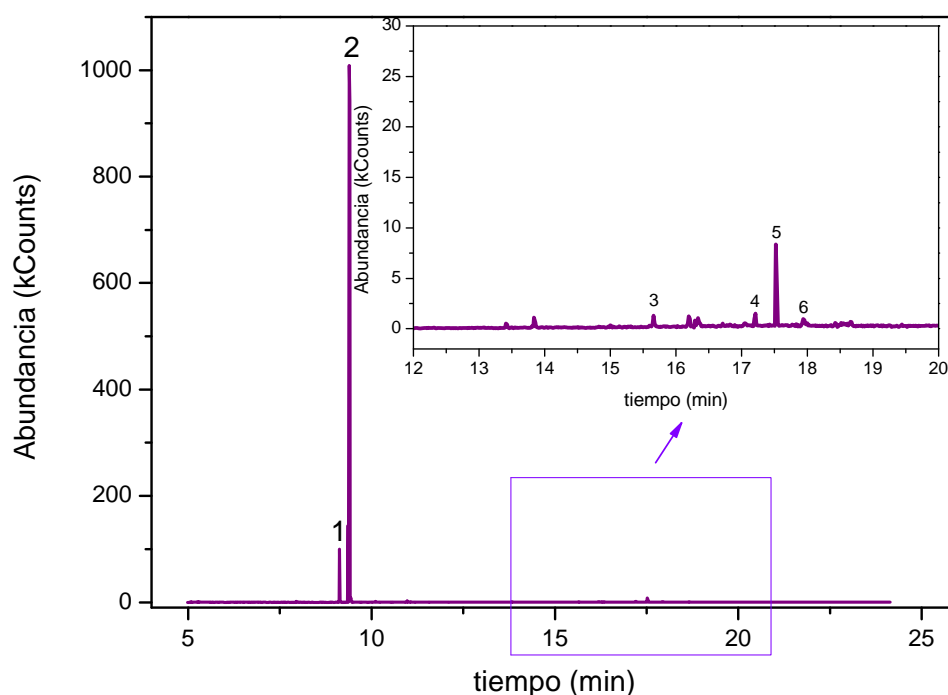


Figura AII.5. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 3,5-DCP con reactivo Fenton ($[3,5\text{-DCP}]_0 = 2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.012 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$).

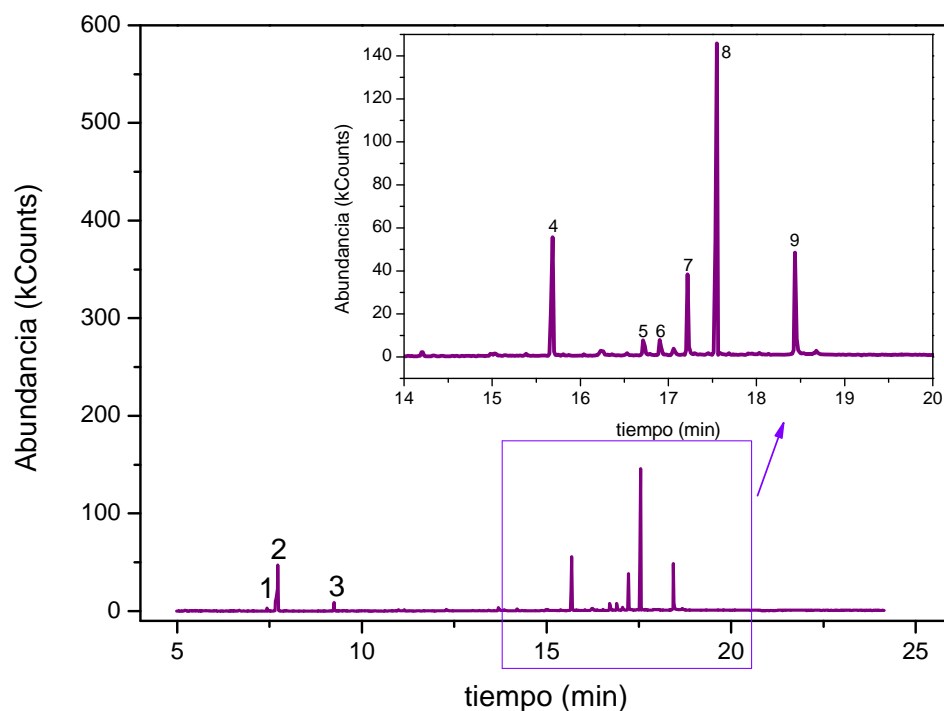


Figura AII.6. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 2,6-DCP con reactivo Fenton ($[2,6\text{-DCP}]_0 = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 454 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

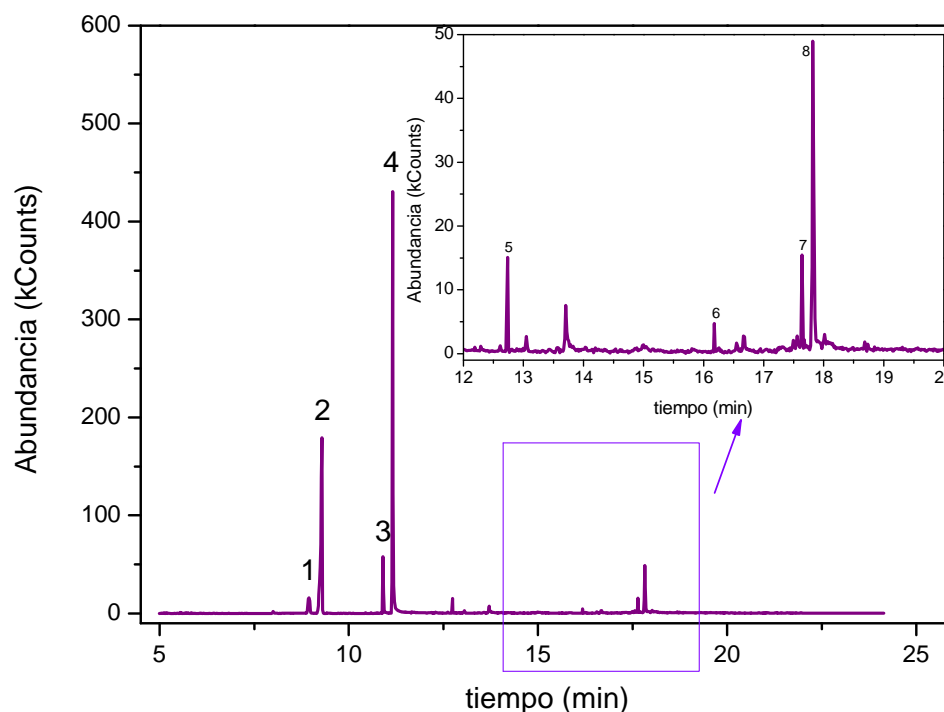


Figura AII.7. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 2,4,5-TCP con reactivo Fenton ($[2,4,5\text{-TCP}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

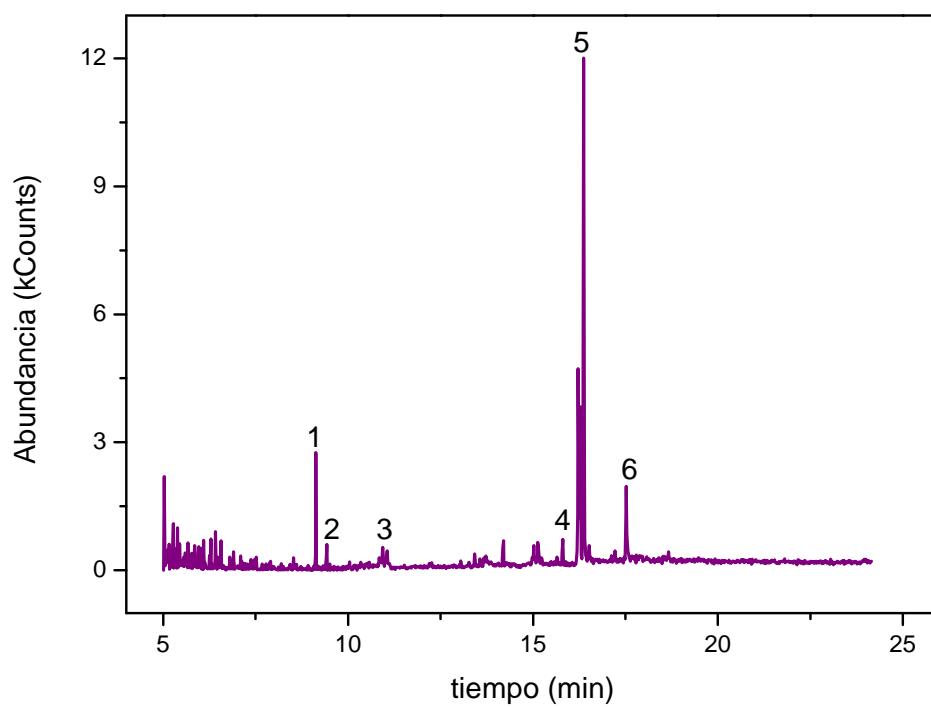


Figura AII.8. Cromatograma de GC/MS del efluente obtenido en la oxidación avanzada de 2,4,6-TCP con reactivo Fenton ($[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

